Environment Canada
Conservation and Protection

Environnement Canada
Conservation et Protection

91-03107/

Canadian Water Quality Guidelines for Metribuzin

B.D. Pauli, R.A. Kent and M.P. Wong

SCIENTIFIC SERIES NO. 179

INLAND WATERS DIRECTORATE
WATER QUALITY BRANCH
OTTAWA, ONTARIO, 1990

(Disponible en français sur demande)

Printed on paper that contains recovered waste

Published by authority of
the Minister of the Environment

© Minister of Supply and Services Canada 1990
Cat. No. En 36-502/179E
ISBN 0-662-18370-3

Contents

	Page
ABSTRACT	v
RÉSUMÉ	v
SOURCES, OCCURRENCE, AND CHARACTERISTICS	1
Uses and production	1
Chemical and physical properties	2
Mode of action	3
Methods of analysis	3
Entry into the environment	3
Concentrations in water, sediment, and biota	6
Environmental fate, persistence, and degradation	8
Soil	8
Water and sediment	14
RATIONALE	14
Raw water for drinking water supply	14
Guideline	14
Concentrations in drinking water	14
Removal by water treatment operations	15
Freshwater aquatic life	15
Bioaccumulation	15
Toxicity to aquatic organisms	15
Guideline	17
Data gaps	17
Agricultural uses	17
Livestock watering	17
Toxicity to livestock and related biota	17
Acute and chronic toxicity	17
Carcinogenicity, teratogenicity, and genotoxicity	19
Guideline	19
Irrigation	20
Guideline	20
Recreational water quality and aesthetics	20
Guideline	20
Industrial water supplies	20
Guideline	20
SUMMARY	20
ACKNOWLEDGMENTS	21
REFERENCES	21
APPENDIX A. Environmental concentrations of metribuzin residues in water, sediment, and biota	25
APPENDIX B. Summary of metribuzin persistence studies in soil	31
APPENDIX C. Acute toxicity of metribuzin to aquatic organisms	41

Tables

	Page
1. Physical and chemical properties of metribuzin	2
2. Metribuzin residues in runoff from agricultural land	4
3. Summary of metribuzin degradation in soil/sediment and water	9
4. Acute and chronic toxicity of metribuzin to mammals and birds	18
5. Recommended water quality guidelines for metribuzin	20

Illustration

1. Structural formula for metribuzin 1

Abstract

A review of the literature concerning the uses, sources to the environment, environmental fate and behaviour, and toxicity of the triazine herbicide metribuzin and its effects on raw drinking water supply, freshwater aquatic life, agricultural water uses, recreational water quality and aesthetics, and industrial water supplies were examined, From the information summarized in this report, guidelines for metribuzin were formulated for the protection of these specific water uses.

Résumé

On a examiné les documents portant sur l'utilisation l'introduction dans l'environnement, l'evolution et le comportement dans le milieu et la toxicité de la métribuzine, un herbicide de la famille des triazines. On a examiné aussi les questions suivantes : la présence de la métribuzine dans l'approvisionnement en eau potable, ses effets sur les organismes aquatiques d'eau douce et sur l'utilisation de l'eau dans l'industrie et dans l'agriculture ainsi que sur la qualité de l'eau pour les loisirs et l'esthétique. Grace aux renseignements résumés dans ce rapport, des recommandations sont formulées relativement à la métribuzine afin d'assurer la protection de l'eau pour les différentes utilisations mentionnées.

Canadian Water Quality Guidelines for Metribuzin

B.D. Pauli, R.A. Kent, and M.P. Wong

SOURCES, OCCURRENCE, AND CHARACTERISTICS

Uses and Production

Metribuzin is the common name for the triazine herbicide 4-amino-6-*tert*-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-one (IUPAC) or 4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-(methythio)-1,2,4-triazin-5(4H)-one (CAS). The structural formula for metribuzin is found in Figure 1. Its Chemical Abstracts Service Registry Number is 21087-64-9. Trade names include Sencor, Lexone, Sencor Srayule, and Metribuzine.

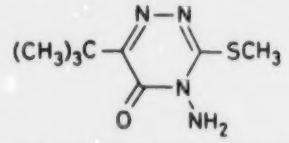

Figure 1. Structural formula for metribuzin.

Metribuzin is a member of the triazine family of herbicides formally known as the triazinones (Hatzios and Penner 1988). It is a selective herbicide used for broadleaf and grass weed control in a variety of crops including potatoes, established alfalfa, barley, grain sorghum, established asparagus, tomatoes, soybeans, canola, citrus, corn, carrots, lentils, lucerne, dry field beans, established cereals and peas, and some range and pasture grasses (Diawara and Banks 1990; Ontario Ministry of Agriculture and Food 1988; Hatzios and Penner 1988; Worthing and Walker 1987; Weed Science Society of America 1983; Smith et al. 1982). Of the total metribuzin used in the United States, 94% is applied to soybeans, and about 1.8%, 1.5%, and 1.2% are used on potatoes, wheat, and sugarcane, respectively (U.S. EPA 1985). Current Canada-wide usage figures are not available.

Metribuzin was developed by Bayer in 1966 (Hatzios and Penner 1988). It was first introduced in 1969 and was field tested and developed by the Mobay Chemical Corporation and E.I. duPont de Nemours in the United States and Canada (Weed Science Society of America 1983). Metribuzin was registered for use in Canada in 1971 by Chemagro, a division of Baychem Corporation (Agriculture Canada 1989). Metribuzin is also involved in the synthesis of isomethiozin, a pro-herbicide that is readily hydrolyzed to the phytotoxic metribuzin once it enters susceptible plants (Hatzios and Penner 1988). An ethylthio-analogue of metribuzin (ethyl-metribuzin or SMY 1500) has recently been developed for grass control in winter wheat (Peek and Appleby 1989). This metribuzin analogue has Chemical Abstracts Service (CAS) Registry Number 64529-56-2 and a CAS nomenclature formula of 4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-(ethylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-one (Ratliff and Peeper 1987); the proposed common name is ethiozin (Fedtke and Schmidt 1988). This compound has been developed because metribuzin has a relatively narrow range of selectivity in winter wheat and restrictions are imposed on its usage because of wheat growth stage, varietal tolerance, and soil and environmental factors (Peek and Appleby 1989).

Metribuzin is formulated as a wettable powder and is applied during the pre-plant, preemergence, or postemergence stages. Application rates vary from 0.25 to 4 $kg \cdot ha^{-1}$ (Smith et al. 1982) for crops, while applications to railroad rights-of-way in the United States range from 6.0 to 8.0 $kg \cdot ha^{-1}$ (U.S. EPA 1988). For crops, the soil texture may affect the application rate (Peek and Appleby 1989). Metribuzin may be soil-incorporated, soil-surface applied, or applied foliarly. It can be applied with broadcast or band (row) applications using ground equipment; in the United States, it can also be applied by aerial spraying or sprinkler irrigation (U.S. EPA 1985). Metribuzin is also available as a flowable concentrate and as a dry flowable formulation.

Minor uptake of metribuzin by plants occurs through the foliage when metribuzin is applied postemergence, but the major route is through the roots. The basis for plant tolerance and selectivity is herbicide degradation by resistant species (Ontario Ministry of Agriculture and Food 1988). Metribuzin may enter into synergistic relationships with residues from previously applied herbicides (e.g., atrazine) or may be applied in tank-mixtures with other herbicides to increase its phytotoxicity (Diawara and Banks 1990; Pawlak et al. 1987; Friesen and Wall 1986; Ladlie et al. 1977a, 1977b).

In Ontario, use of metribuzin has been continuously increasing. In 1978, almost 60 metric tonnes (t) of metribuzin were applied to field crops, fruits, vegetables, and roadsides; in 1983 over 200 t were used; in 1988, over 258 t were used (Roller 1979; McGee 1984; Moxley 1989). In Prince Edward Island, 4320 kg of the active ingredient (ai) of metribuzin were sold in 1986. In Nova Scotia, 370 kg-ai were sold the same year (Seatech Investigation Services Ltd. 1988). In New Brunswick, 2537 kg of metribuzin were sold in 1987 (Shanks 1988) compared to 2461 kg sold in 1986 (Shanks 1987). Specific data on the use of metribuzin in Quebec were not found, however, Reiss et al. (1984) reported that the triazine/triazole class of herbicides, which includes metribuzin, had sales of over 577 t in Quebec in 1982.

Canadian importation data for metribuzin in 1986 and 1987 were not available as this compound was not individually listed by Statistics Canada during those years.

Chemical and Physical Properties

Metribuzin is designated an *as*-triazine (asymmetrical triazine) because of the asymmetrical orientation of the nitrogens on the triazine ring.

The physical and chemical properties of metribuzin are summarized in Table 1. Metribuzin is a solid at standard temperature and pressure and is characterized by a low vapour pressure and octanol/water partition coefficient, and a high water solubility (aqueous solubility is 1200 $mg \cdot L^{-1}$ at 20°C) (Worthing and Walker 1987). The compound is a heterocyclic, basic organic molecule that protonates and ionizes in acidic aqueous solutions, forming cationic species; at normal soil pH levels the compound should exist as only the molecular species (Weber 1980). The parent compound metribuzin can degrade to three different metabolites: DA (deaminated metribuzin, pK_a = 7.3), DK (diketo metribuzin, pK_a = 10.0), and DADK (deaminated diketo metribuzin, pK_a = 8.3) (Hatzios and Penner 1988). The CAS nomenclature formula for DA is 6-(1,1-dimethylethyl)-3-(methylethyl)-3-(methylthio)-1,2,4-triazin-5-(4H)-one; for DK, 4-amino-6(1,1-dimethylethyl-1,2,4-triazin-3,5-(2H, 4H)-dione; and for DADK, 6-(1,1-dimethylethyl)-1,2,4-triazin-3,5-(2H,4H)-dione (Albro et al. 1984). The CAS Registry Number for DK is 56507-37-0; for DA, 35045-02-4; and for DADK, 52236-30-3. The metabolite DK results from a hydrolytic demethylthiolation of the parent compound, which in turn can be deaminated to DADK, a terminal, non-phytotoxic metabolite (Hatzios and Penner 1988).

Table 1. Physical and Chemical Properties of Metribuzin

Chemical formula	$C_8H_{14}N_4OS$
Physical state	crystalline solid[1]
Colour	colourless[1]
Molecular weight	214.3[1]
Specific gravity	1.28[2]
Melting point	125.5°C–126.5°C[1]
Boiling point	not determined
Vapour pressure (20°C)	< 1.3 mPa[3]
Aqueous solubility (20°C)	1200 $mg \cdot L^{-1}$ [1]
	1220 $mg \cdot L^{-1}$ [2]
Solvent solubility (20°C):	
acetone	820 $g \cdot kg^{-1}$ [1]
benzene	220 $g \cdot kg^{-1}$ [1]
chloroform	850 $g \cdot kg^{-1}$ [1]
ethanol	190 $g \cdot kg^{-1}$ [1]
hexane	2 $g \cdot kg^{-1}$ [1]
toluene	120 $g \cdot kg^{-1}$ [1]
cyclohexanane	1000 $g \cdot kg^{-1}$ [1]
K_{ow} (estimate)	(log P_{ow}) 1.87[3]

[1] Worthing and Walker (1987)
[2] Weed Science Society of America (1983)
[3] Banerjee et al. (1980)

The pK_a of metribuzin has been reported to be 1.1 (Weber 1980) or 1.0 (Albro et al. 1984) by spectrophotometric titration and 7.1 by potentiometric titration (Albro et al. 1984). Albro et al. (1984) concluded that the spectrophotometric titration could not detect a structural alteration (monomerization) occurring at pH 7.1, and that the pK_a value of 1.0 determined spectrophotometrically may involve acid-

catalyzed decomposition of the metribuzin rather than just protonation. The potentiometrically determined pK_a did not simply correspond to protonation of the amino group. In a review published in 1988, Hatzios and Penner cited both of these pK_as, but placed the 1.0 value in their table of physical and chemical properties of metribuzin. Peek and Appleby (1989) list a pK_a of 7.3 for metribuzin, but do not mention how they arrived at this value.

In Canada, metribuzin is available as the technical grade product (90% ai) from Chemagro Ltd.; as commercial wettable powder formulations containing 50% ai (Sencor 50 from Chemagro and Lexone from duPont) or 75% ai (Sencor 75%WP from Chemagro); as a dry flowable formulation of 75% wettable granules (Lexone DF and Sencor 75DF); as 50% soluble granules (Sencor 50); or as a flowable suspension containing 42.1% (480 $g \cdot L^{-1}$) metribuzin (Lexone L from duPont) or 500 $g \cdot L^{-1}$ (Sencor 500F from Chemagro) (Agriculture Canada 1989). Mobay has also introduced a 75% water-dispersable granular formulation called Sencor Sprayule (Hatzios and Penner 1988). Along with the technical product, a number of adjuvants have been tested in attempts to develop a formulation with reduced phytotoxicity to crops without loss of weed control (Street et al. 1987).

Mode of Action

Metribuzin is a photosynthesis inhibitor (Fedtke 1972; Machado et al. 1978; Selim et al. 1989). Büchel (1972) and Draber et al. (1974) reported that metribuzin interrupts a critical step in the Hill reaction of photosynthesis. Klepper (1975) has suggested that metribuzin may have a secondary mode of action by inhibiting nitrite reduction in plant cells. Fedtke (1979) argued against nitrogen metabolism interference as a mode of action of metribuzin, and noted that the molecular site of the inhibition of photosynthesis is located between the primary and secondary electron acceptor of Photosystem II. McEwen and Stephenson (1979) also reported that metribuzin inhibits the electron transport system of photosynthesis.

After soil application, metribuzin is taken in at the roots of plants, translocated upward in the xylem, and moved distally to concentrate in the stems and leaves. Metribuzin can also be absorbed through the leaf cuticle from a postemergence application. Treated plants are subjected to carbohydrate stress related to diminished photosynthetic electron transport. The decrease in CO_2 assimilation and carbohydrate synthesis leads to starvation of the plants as energy-requiring processes continue (Hatzios and Penner 1988). Fedtke (1979) reported that the response of tolerant soybean plants to sublethal concentrations of metribuzin was similar to that occurring with exposure to low light intensities; the observed responses indicated a shade adaptation that was mostly related to decreased CO_2 fixation. Tolerance to metribuzin is also attributed to rapid detoxification of the parent compound in resistant crop species (Mangeot et al. 1979).

Methods of Analysis

Methods for the analysis of metribuzin in water and sediment include dual-column capillary gas chromatography (GC) with nitrogen-phosphorus thermionic specific detection (detection limit 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$) (Richards et al. 1987) and high-performance liquid chromatography (HPLC) (detection limit 5 $\mu g \cdot L^{-1}$) (Brown et al. 1984). The standard analysis of metribuzin using GC is described by U.S. EPA Method 633 and includes a solvent extraction with methylene chloride and measurement with a thermionic bead detector (detection limit of 0.46 $\mu g \cdot L^{-1}$ for metribuzin in water samples) (U.S. EPA 1987). A GC electrolytic conductivity detector has been used to analyze water samples for metribuzin (Frank and Logan 1988). Additional methods used for the quantification of metribuzin and its metabolites in plant tissues, soil samples, or water are outlined in Hatzios and Penner (1988) and Weed Science Society of America (1983). Shaw et al. (1985) have used a chlorophyll fluorescence bioassay to examine metribuzin residues in soil. Recently, Selim et al. (1989) used a bioassay that measured the inhibition of oxygen evolution in the Eurasian watermilfoil (*Myriophyllum spicatum*) to detect a metribuzin concentration of 10^{-7}M ($\approx$ 11 $\mu g.L^{-1}$) in a culture medium and in raw lake water.

Entry into the Environment

Since metribuzin is used exclusively as a herbicide, its entry into the environment may occur through its use as such or through its misuse (for instance, spills). The translocation of metribuzin to surface waters could result from accidental discharge or direct application to watercourses, from spray and vapour drift, from precipitation, or from surface runoff and ground-water intrusions from treated lands. In general, losses of soil-applied triazine herbicides, including metribuzin, primarily occur through movement in the water phase of soil runoff as opposed to translocation with eroded soil sediment (Glotfelty et al. 1984).

Table 2. Metribuzin Residues in Runoff from Agricultural Land

Plot description (soil type/crop)	Formulation (% ai)	Application rate	Method of application	Residues in runoff and days posttreatment	Reference
Pullman, Washington, winter wheat, various tillage practices, silt loam, steeply sloped runoff plots, 20%–26% grade	—	0.45–0.56 kg·ha^{-1}	Fall surface application, hand spray.	44 $\mu g \cdot g^{-1}$ after 131 d (maximum reported) 3440 $\mu g \cdot g^{-1}$ in sediment after 130 d (maximum reported) Total field losses through runoff: 1978–1979—3.2% to 5.2% (includes metabolite DADK) 1979–1980—0.04% to 0.5% 1981–1982—0.01% to 1.1%	Brown et al. 1985.
Mississippi Delta field	—	0.56 kg·ha^{-1}	Wettable powder, surface application. Rainfall to runoff ratio 2.60:1.77 (cm).	Mean concentration = 53 $\mu g \cdot g^{-1}$ 4 d after application	Wauchope et al. 1977; Wauchope and Leonard 1980.
	—	0.56 kg·ha^{-1}	Wettable powder, surface application. Rainfall to runoff ratio 2.40:1.11 (cm).	Mean concentration = 15 $\mu g \cdot g^{-1}$ 9 d after application	
Stoneville, Mississippi, 0.2 ha, 0.5% slope, sandy loam, soybeans	—	0.56 kg·ha^{-1}	Wettable powder, surface application.	2.1% lost by means of runoff after 1 month	Wauchope 1978.
	—	0.56 kg·ha^{-1}	Wettable powder, surface application.	0.9% lost by means of runoff after 5 months	

Runoff events occurring within 2 weeks of soil application are the most important with respect to delivery to watercourses (see Table 2). On average, however, annual losses of soil-applied triazine herbicides, including metribuzin, are generally 3% or less of that applied (Baker 1985; Brown et al. 1985; Glotfelty et al. 1984; Johnson and Baker 1982, 1984). Subsurface drainage would not appear to be a major route for transport of this herbicide to surface waters or drinking water supplies due to its low mobility and relatively nonpersistent nature (Hatzios and Penner 1988; Roberts et al. 1979).

Accidents and spills have also been shown to be an important mechanism for the entry of metribuzin into surface waters. This includes spraying directly into water, emptying tanks, mixing pesticides or cleaning equipment close to water, and seepage from discarded containers (Frank et al. 1982). Frank et al. (1982) conducted a 2-year investigation of pesticide losses from 11 agricultural watersheds in southern Ontario. The watersheds ranged in size from 1860 to 7913 ha, with a total area of 47 072 ha. Approximately 94% of the land was devoted to agricultural production. Spray season loss of metribuzin to the streams draining these watersheds was calculated to be 401 g over a 2-year period from 259 kg of herbicide applied. Forty-four percent of the loss was attributed to storm water runoff and snowmelt events and the remainder to spills, spray drift, and direct application to streams. The mean unit-area loss to streams draining the watersheds was 4 and 9 $mg \cdot ha^{-1}$ per annum during the years 1975–1976 and 1976–1977, respectively. The loss to use ratio (the ratio of rate of loss to rate of application) was calculated to be 0.00053 for 1975–1976.

The effect of crop management techniques on metribuzin residues in winter wheat was evaluated by Brown et al. (1985). Soil and runoff losses were generally lower from no-till plots than from tilled plots. The highest concentrations of metribuzin in sediments were associated with runoff events from frozen fields during spring surface thaw. Winter losses of metribuzin plus DADK were as high as 5.2% of the amount applied (23.5 $g \cdot ha^{-1}$) from the very steep runoff plots monitored (20%–26% slope), but typically were 1% or less. The maximum concentration of metribuzin reported in filtered runoff water was 44 $\mu g \cdot L^{-1}$, which occurred during a runoff event 131 d after metribuzin application. In runoff sediment, the maximum concentration of metribuzin was 3440 $\mu g \cdot L^{-1}$ 130 d after metribuzin treatment.

Ground-water recharge includes the water entering the soil profile and leaving the plant root zone. While soluble herbicides such as metribuzin may be leached through soil to contaminate ground water, there is little information on the presence of these compounds in ground water. Metribuzin was applied postemergence at a rate of 0.56 $kg \cdot ha^{-1}$ to tile-drained clay and loamy sand soil planted to corn in Quebec (Muir and Baker 1976). Tile-drain depth was 1 to 1.6 m, with a slope of 0.35%. Metribuzin residues in the tile-drain water ranged from <0.01 $\mu g \cdot L^{-1}$ (below the detection limit) to 1.65 $\mu g \cdot L^{-1}$, with a mean concentration of 0.55 $\mu g \cdot L^{-1}$, for July of 1974 (date of application was 12 June 1974). A mean residue loss rate of 0.07 $g \cdot ha^{-1}$ was calculated for the subsurface tile drainage for July.

The movement of pesticides and soil from fields in an Iowa watershed was studied for 5 years by Johnson and Baker (1982, 1984). Metribuzin was applied without soil incorporation immediately after planting at a rate of 0.56 $kg \cdot ha^{-1}$ using a broadcast sprayer. Soybeans were planted on the conventionally tilled plots. Field-border soil samples and stream water and sediment samples were taken to assess herbicide loss during and after application. Loss during application was low, as the amount of herbicide reaching filter paper disks on the soil surface was equivalent to the amount leaving the sprayer nozzle. During 1976 to 1978, however, soil analyses immediately following application indicated a large percentage loss of herbicide within 2–4 h of application. The same loss did not occur in 1979 and 1980, but the authors did not speculate on the reasons for this discrepancy. These studies suggested, however, that volatilization is not a major fate process for metribuzin as soil sampling indicated that herbicide levels in dry soil did not decrease significantly before the first rainfall. In 1979, above average rainfall, runoff, and erosion resulted in metribuzin runoff losses as high as 7.2%. In contrast, from 1976 to 1978, metribuzin losses never exceeded 1% of the amount applied. In 1980, field loss of metribuzin returned to approximately 1%. Most of the metribuzin was lost in the runoff water; in 1979, 82.8% of the annual loss was associated with the water phase, while in 1980 the amount in water was 97.0%. Although little metribuzin was lost with sediment, concentrations in sediment were 2 to 10 times greater than the concentrations in an equivalent amount of water. Although metribuzin did not readily leach below the 15-cm depth, field sampling indicated that metribuzin did not build up during 3 years of successive application, and that by late July or August

soil concentrations were below the detection limit (detection limit not given) (Johnson and Baker 1984).

In a simulation study, Donigian and Carsel (1987) found that in-stream concentrations of pesticides in runoff water were reduced by the implementation of either reduced or no-till practices. From the results of their simulation, these authors found that ground-water concentrations of metribuzin would be low after a 1.0-kg·ha^{-1} application, with predicted maximum ground-water concentrations below expected detection limits (approximately 0.51 ng·L^{-1}). However, they admitted to some uncertainty with the data and the original parameters entered into the model.

Brown et al. (1984) investigated metribuzin and DADK in runoff waters collected downslope from wheat plots treated with metribuzin. Samples were taken from collection tanks at the base of the plots within 24 h of the cessation of the runoff event. After a minor runoff event 65 d after metribuzin treatment, DADK was detected in the collection tanks at 5.7 μg·L^{-1} and metribuzin at 14.1 μg·L^{-1}. Following a major runoff event 128 d after application, metribuzin was found at 6.3 μg·L^{-1} and DADK at 3.3 μg·L^{-1}.

One further path through which metribuzin can enter the environment is atmospheric deposition. Richards et al. (1987) analyzed rainwater samples collected from four stations in the north-central United States during the spring and summer of 1985. They found metribuzin in 21 and 24 of the 30 rainwater samples taken from two of the stations, but concentrations were less than 0.1 μg·L^{-1}. The presence of metribuzin in the rainwater was highly seasonal, with the highest concentrations occurring after herbicide application in April and May. The authors speculated that the atmospheric life of metribuzin is short, and that replenishment of the atmospheric pool probably involves volatilization and wind erosion of soil particles with adsorbed metribuzin; an alternate route of atmospheric entrainment during application is probably of minor consequence. The authors concluded that atmospheric deposition of metribuzin is not expected to be detrimental to plants as the measured concentrations in precipitation were low.

Concentrations in Water, Sediment, and Biota

Data on the concentrations of metribuzin in Canadian surface and ground waters are summarized in Appendix A. Frank et al. (1979) reported a concentration of 0.4 μg·L^{-1} in water samples from the mouth of the Ruscum River (at Lake St. Clair), Ontario, in July 1977. None of the other 91 streams flowing into the Great Lakes sampled during the study contained detectable metribuzin concentrations (detection limit 0.03 μg·L^{-1}). Of the 45 suspended solids samples collected during 1974–197€ by Frank et al. (1979), no metribuzin was detected (detection limit 0.05 μg·L^{-1}).

Between January 1981 and December 1985, Frank and Logan (1988) studied pesticide loadings in three rivers (the Grand, Saugeen, and Thames) draining three major agricultural watersheds in southwestern Ontario. In 1983, 11.74 t and 34.77 t of metribuzin were applied to the Grand and Thames river basins, respectively. The Grand River basin contained 460 690 ha of farm land, while the Thames River basin had a total of 601 649 ha as crop land. Of the 297 water samples collected at the river mouths of these two basins between 1981 and 1985, only 6 (2.0%) had detectable concentrations of metribuzin (detection limit <0.02 μg·L^{-1}).

Roberts et al. (1979) detected metribuzin in 16 of 360 (4.4%) water samples collected in 1973–1974 during an intensive survey of a small agricultural basin draining into Lake Erie in southwestern Ontario. Application of metribuzin was 41.5 kg in 1973. In 1974, 170 ha of soybeans, potatoes, and tomatoes were treated with 122 kg of metribuzin (0.718 kg·ha^{-1}). The maximum reported concentration of metribuzin in the water was 22 μg·L^{-1} in early June (Appendix A). Residues were detected in the water only during the May to July spray period (detection limit <0.1 μg·L^{-1}).

Ripley et al. (1986) examined pesticide contamination of 291 farm wells in Ontario and analyzed 1843 water samples for the presence of triazine herbicides. Ten (3.4%) wells contained metribuzin at concentrations above 1 μg·L^{-1}, while two wells contained metribuzin in concentrations above 60 μg·L^{-1}. The authors noted that their data may have been biased as a result of their selection of shallow wells in sandy soil near areas of heavy pesticide use.

In a more recent study of farm-well contamination by pesticides in southern Ontario, Frank, Ripley, et al. (1987) reported that only 1 well of 91 surveyed contained detectable residues of metribuzin (detection limit 0.1 μg·L^{-1}). Sixteen of the 91 farms had used metribuzin the preceding year, and the farms were on

mineral soils in areas of heavy pesticide use. The contamination in the single well was attributed to spills in the vicinity of the well. The initial concentration was 42 $\mu g \cdot L^{-1}$. Decontamination efforts helped reduce this concentration to less than 2 $\mu g \cdot L^{-1}$ after about 8 months (Appendix A). The authors concluded that there was no evidence that normal field application of metribuzin resulted in its leaching to the ground water and contaminating wells. However, low level contamination may result from surface runoff entering wells.

Frank, Clegg, et al. (1987) reported the incidence of pesticide contamination in 160 rural wells surveyed in Ontario between 1979 and 1984. On-site investigations were undertaken in 311 instances where well contamination was suspected. Metribuzin (detection limit 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$) was not found in any of the 112 wells investigated for potential surface runoff and spray drift contamination. Metribuzin was detected in 2 of 48 wells investigated for contamination by spills. Maximum concentrations were 187 $\mu g \cdot L^{-1}$ (for a container spill directly into the well), and 59 $\mu g \cdot L^{-1}$ for a well contaminated by overfilling, emptying, or rinsing spray equipment near the well. Decontamination efforts by pumping out the water in these wells helped reduce the concentrations to about 2 $\mu g \cdot L^{-1}$ after 4 months.

In 1983, no metribuzin was found in 14 surface-water samples (detection limit 0.14 $\mu g \cdot L^{-1}$), 27 sediment samples (detection limit 0.014 $mg \cdot kg^{-1}$), or 37 fish muscle samples (detection limit 0.04 $mg \cdot kg^{-1}$) collected in New Brunswick (Bailey 1985). Fish species included longnose sucker, white sucker, lake whitefish, speckled trout, yellow perch, brown bullhead, and landlocked salmon. In 1986, metribuzin was not detected in 23 surface-water and 27 sediment samples, although the detection limit for metribuzin in water had been lowered to 0.03 $\mu g \cdot L^{-1}$ (O'Neill and Bailey 1987). In 1987, 112 subsurface drainage water samples were analyzed at a detection limit of 0.01 $\mu g \cdot L^{-1}$ and metribuzin was found in 16 (maximum concentration of 0.02 $\mu g \cdot L^{-1}$). When a further 11 samples were analyzed at a detection limit of 0.001 $\mu g \cdot L^{-1}$, all 11 samples showed metribuzin contamination. The maximum concentration was again 0.02 $\mu g \cdot L^{-1}$ (O'Neill et al. 1988). In Alberta, between 1984 and 1988, 37 surface-water samples were analyzed (detection limit 0.03–0.15 $\mu g \cdot L^{-1}$), but no metribuzin was detected (Alberta Environment Centre, unpub. data). In Prince Edward Island in 1985, 12 water samples were analyzed for metribuzin with a detection limit of 0.16 $\mu g \cdot L^{-1}$, and a further 10 samples were analyzed with a detection limit of 0.04 $\mu g \cdot L^{-1}$. No metribuzin was found in any of the samples (Clair et al. 1987). In Quebec, a maximum concentration of 19.8 $\mu g \cdot L^{-1}$ metribuzin was found in ground water (I. Giroux, 1990, Ministère de l'environnement du Québec, pers. com.).

Metribuzin was found in the influent of three water treatment plants collecting storm runoff in northwestern Ohio (Miltner et al. 1988). The Maumee River (draining a watershed of 1.6 million ha) was sampled on 20 d during May, June, and July of 1984, and detectable residues of metribuzin were found on 16 d (with a mean concentration of 1.25 $\mu g \cdot L^{-1}$ and a maximum concentration of 4.90 $\mu g \cdot L^{-1}$). The Sandusky River, which drains an area of 324 009 ha, contained metribuzin on 18 of 19 sampling days with a mean concentration of 1.82 $\mu g \cdot L^{-1}$ and maximum of 6.03 $\mu g \cdot L^{-1}$. In 1982, metribuzin was found in the Sandusky River in concentrations above 8.0 $\mu g \cdot L^{-1}$ during runoff events (Baker 1985).

The U.S. EPA (1987) reported metribuzin in 1517 of 3580 surface-water samples and in 54 of 240 ground-water samples from 14 different states. The highest concentration found in surface water was 22.8 $\mu g \cdot L^{-1}$, and the maximum concentration in ground water was 1.25 $\mu g \cdot L^{-1}$. Metribuzin was also found in three observation wells in northern Iowa at concentrations ranging from 0.09 to 4.35 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Cohen et al. 1986).

Wnuk et al. (1987) studied public drinking water supplies in Iowa that used surface water (rivers, lakes, and reservoirs) as a water source. Treated and untreated water was collected following rainfall in the late spring or early summer. In 1982, 1 of 15 untreated water samples had detectable levels of metribuzin (0.89 $\mu g \cdot L^{-1}$). Water samples that had already been passed through municipal water treatment plants contained metribuzin in 4 of 33 (12%) samples. Concentrations in the treated water ranged from 0.14 to 0.45 $\mu g \cdot L^{-1}$, with a mean of 0.29 $\mu g \cdot L^{-1}$ (detection limit 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$).

Finally, Arruda et al. (1988) found metribuzin in 1 of 7 water samples (concentration of 0.33 $\mu g \cdot L^{-1}$; no detection limits given) in a lake in an agricultural watershed along the Kansas-Nebraska border.

Environmental Fate, Persistence, and Degradation

Soil

The persistence of triazine herbicides in Canadian soils, as determined by both laboratory and field investigations, was summarized by Smith (1982, 1985). Metribuzin carry-over (persistence of detectable residues over time) after 5 months ranged from 0% to 20% of the amount applied in field persistence studies in Saskatchewan, Manitoba, Ontario, and Prince Edward Island. Marriage et al. (1978) reported about 10% of an initial 1.12-kg·ha^{-1} application was recovered after 12 weeks from a clay loam soil in Ontario. Webster and Reimer (1976b) reported that < 10% remained at the end of the growing season after application of 2 kg·ha^{-1} to a fine sandy loam in Manitoba. Smith and Hayden (1982) reported that < 2% to 20% was recovered 22 weeks after an application of 1 kg·ha^{-1} metribuzin to clay, clay loam, and sandy loam soil in Saskatchewan. Smith (1985) concluded that metribuzin was less persistent than atrazine and simazine, but more persistent than cyanazine.

In field tests, metribuzin dissipates with a half-life of less than 6 months (Table 3); its half-life in surface soils is approximately 20-50 d (Bouchard et al. 1982; Hyzak and Zimdahl 1974; Ladlie et al. 1976c; Pettygrove and Naylor 1985; Savage 1977). Soil characteristics, chemical formulation, or application rate do not significantly affect the dissipation rate (U.S. EPA 1987), while depth in the soil is correlated with increasing persistence (Moorman and Harper 1989).

Although some nonbiological degradation occurs, microbial metabolism appears to be the major pathway for the removal of metribuzin from soil. Soils sterilized with irradiation (Sharom and Stephenson 1976), chemicals (Ballerstedt and Banks 1982; Ladlie et al. 1976b), or autoclaving (Savage 1977; Bouchard et al. 1982) all had reduced rates of loss of metribuzin relative to non-amended soils. On the other hand, enrichment of soils with glucose (Savage 1977; Pettygrove and Naylor 1985) tended to increase metribuzin degradation rates, further implying that microbial activity is an important dissipation pathway.

No reports were found to suggest that there is a buildup in the soil of microorganisms effective in metribuzin degradation after repeated applications of the herbicide. Kaufman and Kearney (1970) reported that an increase in the ability of the soil system to inactivate herbicides fails to occur with the *s*-triazines. Sheets and Danielson (1960) reported that, rather than an increase in the ability of the soil system to inactivate the *s*-triazines, the soil retains the same ability over a long period of time. Duke (1964), however, reported that there was some microbial adaptation and enrichment processes occurring during a study of the microbial degradation of ametryne, a related methylthio-*s*-triazine.

Sharom and Stephenson (1976) demonstrated that after 6 months incubation in a silt loam soil, the degradation products of ^{14}C-labelled metribuzin included 20% DK, 20% DA, and 50% DADK. Ten percent of the radioactivity was identified as unaltered metribuzin. The heterocyclic ring of metribuzin can also be cleaved by microbial action (Hatzios and Penner 1988).

Allen and Walker (1987) examined the influence of soil properties on the rates of metribuzin metabolism in laboratory experiments. Metribuzin was applied to the soils at a rate of 700 g-ai·kg^{-1}. Metribuzin degradation was closely related to microbial activity and the availability of the herbicide in the soil solution (between 12% and 32% of the metribuzin was present in the water phase). Degradation rate constants for metribuzin were significantly correlated with the amount of the herbicide available in the soil solution, the Freundlich adsorption coefficient, the clay, sand, and organic matter content of the soil, and the available potassium. The latter correlation was probably due to the close correlation between soil potassium and microbial activity. Further experiments by Allen and Walker (1988) supported the importance of microbial activity by showing that rates of metribuzin degradation in two soils were diminished when three different microbial inhibitors were added to the soil.

In Saskatchewan, Smith and Walker (1989) examined the rate of metribuzin loss from a Regina heavy clay under different laboratory-controlled moisture and temperature conditions. At the same time, the persistence of metribuzin was examined in the same soil in a field study. In the laboratory, metribuzin at 2.0 μg·g^{-1} was added to the soil (70% clay, 25% silt, 5% sand, 4.2% organic carbon content), which was then incubated at different moisture conditions and temperatures (see Appendix B). Metribuzin breakdown followed first-order kinetics. The half-life increased with decreasing soil moisture content and temperature. Laboratory half-lives at 25°C ranged from 28 d at field capacity moisture (40%) to above 300 d at 8% soil moisture content. At 34% soil

Table 3. Summary of Metribuzin Degradation in Soil/Sediment and Water

Pathway	In soil/sediment	In water
Photolysis	— some occurs[1] but insignificant under field conditions[2]	— not a major path of loss; possible sensitized photochemical degradation[3]
Oxidation	— no data	— no data
Aerobic metabolism	— major degradative pathway[2][4][5][6] — major metabolites: deaminated metribuzin diketo metribuzin deaminated-diketo metribuzin[6]	— slow microbial degradation in water[3] — major metabolites: no data
Anaerobic metabolism	— little occurs[1][7]	— no data
Volatilization	— insignificant under field conditions[2]	— not a major fate process[3]
Mobility	— moderately mobile depending on soil texture; more mobile in coarse soils[1][2] — little leaching in soils with high organic matter[8] — readily leached in sandy soils[1][9] — low concentrations in runoff[10][11][12]	
Adsorption/desorption	— related to organic matter, clay, and moisture content[5] — decreases with increasing pH[2] K_d = 0.27 sandy soil[1] 3.41 clay soil[1] 7.00 silty clay loam[13] — no sediment data	
Persistence	$t_{1/2}$ = <6 months[1] 7–28 d (min.)[2] 14–28 d under ideal conditions[2] about 2 months during growing season[2] 35–63 d in silt loam and sandy loam[1] 20–50 d[14]	$t_{1/2}$ = 2.5–6.5 d[1][15]

[1] U.S. EPA 1987.
[2] Weed Science Society of America 1983.
[3] Muir 1990.
[4] Allen and Walker 1988.
[5] Savage 1977.
[6] Sharom and Stephenson 1976.
[7] Peter and Weber 1985.
[8] Jarczyk 1972.
[9] Smith and Willis 1985.
[10] Brown et al. 1985.
[11] Wauchope and Leonard 1980
[12] Wauchope 1978.
[13] Peek and Appleby 1989.
[14] Moorman and Harper 1989.
[15] Shaw and Flint 1971.

moisture, the half-life was 22 d at 30°C, increasing to 193 d at 5°C. In the field, the half-life of a 1.0-kg·ha^{-1} metribuzin treatment (applied without incorporation) was approximately 60 d, with about 31% of the herbicide remaining at the end of the growing season (106 d after application. The authors noted that the field half-life may have been unusually long because of the dry conditions occurring during the growing season.

The degradation of metribuzin and its metabolites in a Manitoba fine sandy loam soil were investigated under field conditions by Webster and Reimer (1976b). Metribuzin was applied at rates of 1.0 and 2.0 kg·ha^{-1} at times corresponding to preemergence (mid-June), postemergence (early July), and preharvest (mid-August). Residues measured in the top 5 cm of soil just prior to freeze-up in late October were generally less than 10% of applied amounts irrespective of the application date. Little degradation occurred over the winter months. The maximum concentration of metabolite residues (approximately 1.16 μg·L^{-1}) occurred in mid-July after a 2-week lag period. The metabolite residues in turn degraded quickly and almost completely by early September. By May of the following year, the parent metribuzin compound was present at an average concentration of 0.070 μg·kg^{-1} dry weight of soil, and DK remained at only trace levels.

In the study by Brown et al. (1985) mentioned above, the soil half-life of metribuzin applied in late fall was about 112 d under winter conditions in Washington. Trace amounts of metribuzin and DADK were detected to a depth of 21 cm in the silt loam soil. The metribuzin concentration was 0.11 mg·kg^{-1} in the 0–7 cm soil horizon and 0.026 mg·kg^{-1} in the 7–14 cm soil horizon 192 d following application of 0.43 to 0.56 kg·ha^{-1}. After 192 d, DADK concentrations ranged from 0.013 mg·kg^{-1} to 0.024 mg·kg^{-1} in the upper soil level, and traces were found in the 7–14 and 14–21 cm horizons.

Under aerobic conditions, metribuzin at 10 μg·g^{-1} degraded with a half-life of 35–63 d in silt loam and sandy loam soils treated with a 50% wettable powder formulation of the herbicide (U.S. EPA 1987).

^{14}C-metribuzin degraded with a half-life of 15 d on a silty clay soil exposed to sunlight (unpub. study cited in U.S. EPA 1987); the half-life in samples kept in the dark was 56 d. After 70 d, metabolites in the sunlight-irradiated soil were 20.6% DADK, 6.5% DA, plus 7.0% parent compound. Fifty-six percent of the applied radioactivity was bound to the soil.

The kinetics of metribuzin decomposition in soil were investigated by Hance and Haynes (1981) using laboratory systems. A sandy loam soil (70% sand, 15% silt, 14% clay, 1.3% organic carbon, and pH 6.2) was incubated at 22°C ± 2°C in the dark under four different conditions: as fresh soil incubated in polyethylene bags, as air-dried soil rewetted and incubated in polyethylene bags, as complete soil cores, and using a perfusion apparatus. Metribuzin half-life and time for 90% decomposition was measured. Half-life estimates were calculated using the Michaelis-Menten power rate and first-order kinetics-derived models. Half-life estimates ranged from 11 to 58 d (Michaelis-Menten) and from 6 to 63 d (first-order kinetics) for the four laboratory conditions. Estimates of the time taken for 90% decomposition ranged from 44 to 1007 d for the power rate equations, while the predicted values from the first-order kinetics equations were from 42 to 209 d. The shortest first-order half-life estimate (6 d) was taken from an undisturbed soil core experiment. In general, the test systems indicated that 50% and 90% decomposition would occur within 20 and 50 d, respectively.

Using laboratory experiments with soil samples containing 1.0 mg·kg^{-1} technical metribuzin incubated in the dark at 25°C, Moorman and Harper (1989) studied the degradation and mineralization of metribuzin. Degradation proceeded at a much greater rate in the surface soil (0–10 cm) than in the subsoil; degradation in the surface soil followed a second-order reaction, while degradation was a half-order process in the subsurface soil. The percentage of applied metribuzin remaining after 91 d of incubation was 4% at 0–10 cm, 15.8% at 35–80 cm, and 20.4% at 125–150 cm. The authors noted that the slower reaction rates corresponded with decreased populations of microorganisms in the subsurface horizons. Metribuzin was not readily mineralized; mineralization was a microbial process, but the microbes in the subsurface soil were not able to mineralize the triazinone ring. The authors concluded that due to the reduced microbial activity in the subsoils, a significant portion of metribuzin degradation in the subsurface soils may be due to abiotic processes.

Savage (1977) reported that metribuzin degradation in six different soil types under greenhouse conditions followed first-order kinetics with half-life values ranging from 17 to 28 d. Results of some of the experiments are summarized in Appendix B. The

importance of microbial activity in the degradation of metribuzin was suggested by additional laboratory incubation studies; degradation was more rapid in non-autoclaved field soil and in glucose-enriched soil relative to autoclaved soil or soil that had been air-dried for 1 year. Cucumber bioassays indicated that metribuzin phytotoxicity was lost in clay soils within a few weeks of application and that persistence of the herbicidal activity and herbicide availability depended on soil type (increased organic matter content increased the rate of microbial degradation while at the same time increasing adsorption).

In laboratory studies, Savage (1980) investigated the loss of metribuzin through volatilization and photodecomposition. Volatility losses from soil surfaces approached 10% to 12% of that initially applied for the first few hours following application. Losses decreased thereafter. A decrease in total volatility was noted for an increase in soil moisture from 3% to 30% moisture content. The decrease was attributed to the effects of solubility on the vapour pressure of this relatively soluble herbicide. Irradiation by fluorescent sun lamps (light spectrum not given) of metribuzin applied to glass yielded a half-life of 4 h. Losses of metribuzin applied to soil were lower, although the author reported that 30%–50% losses occurred within 1–2 d. Half-life values of 4–5 d were calculated for metribuzin on the soil surface when exposed to "warm" temperatures and intense irradiation.

Bartl and Korte (1975) also studied photochemical degradation of thin films of metribuzin from glass surfaces in the laboratory. They reported that photochemical degradation only proceeded in the presence of moisture. Their experiments indicated that no further thermodegradation occurred after 20 h at 110°C. Smith et al. (1982) stated that vapour movement should not present a residue problem with metribuzin because the triazine herbicides are relatively non-volatile.

Jensen et al. (1989) conducted a field study in Prince Edward Island to determine whether shade, herbicide incorporation, and crop row width would alter the persistence of metribuzin and contribute to residue carry-over problems. The soils, a fine sandy loam and Berwick loamy sand, received 0.5 $kg \cdot ha^{-1}$ metribuzin, either incorporated with a rake or left on the soil surface. Soybean plants were seeded very closely together on some of the plots, more widely spaced on others, while some plots were left bare to provide variable amounts of canopy cover. On one half of each of the bare, unseeded plots, a wooden cover was erected 15 cm above the soil to provide immediate and permanent cover. The authors state that the increase in persistence resulting from shade and incorporation suggests that photodecomposition and volatility influence metribuzin under field conditions. Further, they conclude that the kinetics of metribuzin degradation in the field follows a two-stage first-order reaction; there is an initial rapid loss occurring immediately after application, possibly influenced by photodecomposition and volatilization, followed by a longer term, less rapid loss—during which microbial degradation is usually of paramount importance—after soil-herbicide equilibrium has been reached (see LaFleur 1980b). Thus the methods of application and the conditions soon after application may be important influences in field persistence. The half-lives provided in this study, however, are unreliable, as the authors state that there may have been nonbiological degradative losses of metribuzin in their samples awaiting analysis, resulting in underestimation of the actual persistence.

The effect of soil pH on microbial degradation, adsorption, and mobility of metribuzin was investigated by Ladlie et al. (1976a). ^{14}C ring-labelled metribuzin was readily degraded in soil over a 12-week period as measured by evolution of $^{14}CO_2$. Treatment of the soil with sodium azide (i.e., sterilization) drastically reduced $^{14}CO_2$ release at both pH 4.6 and 6.7, indicating decreased microbial degradation of the compound. Degradation of metribuzin increased significantly when soil pH was close to neutral; $^{14}CO_2$ evolution increased from 4.6% at pH 4.6 to 17.9% at pH 6.7. The authors speculated that increased adsorption on soil colloids in acidic soils (resulting in lower bioavailability of the compound) caused decreased microbial degradation at the lower pH values. Greater movement of metribuzin was noted on soil thin-layer plates as pH increased, indicating lower soil adsorption at higher soil pH. (The authors did not provide adsorption coefficients.) Ladlie et al. (1976a) suggested that the expected optimal pH for maximum adsorption of metribuzin to soil colloids should be between pH 4.0 and 5.0. The influence of pH on adsorptive processes has been disputed by several investigators (e.g., Ballerstedt and Banks 1982).

Ladlie et al. (1976b, 1976c) demonstrated during field studies that the half-life of metribuzin was lessened as soil pH increased. Conversely, the half-life was greater with depth in the soil (but see Kempson-Jones and Hance 1979). The increased

leaching, mobility, and rate of dissipation at higher soil pH were attributed to decreased adsorption. The phytotoxicity of metribuzin also appeared to be positively correlated with soil pH. This latter process has also been reported by Warnes et al. (1977). In this latter study, injury to sugarbeet crops on a silty clay loam soil in Minnesota due to carry-over of metribuzin residues from the previous year was recorded. Sugarbeet yield was reduced by 83%. Plant injury (calculated using an index of injury) increased with soil pH. Two years after the metribuzin was applied, phytotoxicity to sugarbeets was not observed.

Scott and Paetzold (1978) investigated the effects of soil moisture and temperature on the diffusion of metribuzin in a silt loam soil under laboratory conditions. Metribuzin was found to diffuse in both liquid and vapour phases. Diffusion increased with increasing soil water content and soil temperature. The diffusion coefficient was lowest ($0.16 \pm 0.08 \times 10^6$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$) at a temperature of 5°C and a soil water content of 0.05 $g \cdot g^{-1}$, and increased in a relatively linear manner with increasing temperature and moisture content (maximum of $1.17 \pm 0.36 \times 10^6$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$ at 35°C and 0.10 $g \cdot g^{-1}$ soil moisture). The authors concluded that adsorption by soil colloids lowered the diffusion coefficient. Metribuzin is moderately adsorbed on soils with high clay and/or organic content matter and is readily leached in sandy soils low in organic matter (U.S. EPA 1988). Harper (1988) found that in silty clay loam surface and subsurface soils, clay was the best predictor of metribuzin adsorption and that pH, organic matter, and sand content were not related to adsorption.

Peek and Appleby (1989) recently studied the influence of soil properties on metribuzin phytotoxicity, adsorption, and mobility. They found that metribuzin was more mobile in coarse soils and that the adsorption coefficients for various soils were negatively correlated with the mobility. The only soil property significantly correlated with herbicide behaviour was sand content, with mobility being increased and phytotoxicity being diminished by increased sand content. Adsorption K_d values were not related to soil properties in any soil, although adsorption tended to increase as sand content and pH decreased. Metribuzin was more phytotoxic in high pH soils, possibly due to increased leaching losses in the more alkaline soils. The authors found a negative correlation ($r = -0.59$) between soil organic matter content and mobility, but this relationship was not significant. Other investigators have reported increased adsorption with increased organic matter content (Peter and Weber 1985; Savage 1976; Sharom and Stephenson 1976).

The sorption equilibria and relative mobility of metribuzin were evaluated in laboratory studies by Savage (1976) using 16 soils from the lower alluvial flood plain of the Mississippi River. Sorption and mobility were significantly correlated with clay, organic matter, and water content. The addition of clay colloid appeared to decrease the adsorbing capacity of the organic fraction. For example, the addition of clay (to 40%) to soils with high organic matter levels (6%) resulted in an approximate three-fold decrease in relative adsorption when compared to soil without the clay amendments. Thus there appeared to be competition between metribuzin and clay for sites that would be available for metribuzin adsorption.

Peter and Weber (1985) found that with higher organic matter and clay content, there was increased adsorption, and higher treatment rates were required to achieve the same level of weed control. In an accompanying soil column leachate test, they found that in an anaerobic sandy loam soil maintained in a saturated state (2.2 cm of water per day for 24 d), about 80% of the applied radioactively labelled metribuzin was recovered in the leachate. No metabolites of metribuzin were detected in either the soil or leachate, which suggested limited microbial degradation under these conditions. (The U.S. EPA [1987] reported that ^{14}C-metribuzin residues degraded slowly in silty clay soil under anaerobic conditions with a half-life of more than 70 d. No other reports of anaerobic degradation were found in the literature.)

Other leaching column experiments on metribuzin were carried out by Jarczyk (1972). Metribuzin, applied at a field rate of 1.05 $kg \cdot ha^{-1}$ on the soil surface, was leached through a soil column with 200 mm of water over 48 h. No measurements for the presence of metribuzin metabolites were made. In one soil tested (0.75% organic carbon, 12% clay, 5.3% silt, pH 5.6), 1.4% of the applied herbicide was recovered in the leachate from the 30-cm columns after continuous application of the water over 48 h. In a second soil (3.2% organic carbon, 9.8% clay, 10.3% silt, pH 5.2), no metribuzin was detected in the leachate after the same time period. In these first two soils, 50% of the applied metribuzin remained in the 15- to 25-cm soil layer. In a third soil (1.05% organic carbon, 18.2% clay, 12.2% silt, pH 5.7), the leachate contained 24% of the applied metribuzin. In this latter soil, the application of 50 mm of water over 5 d resulted in no detectable residues of metribuzin (detection limit

0.05 mg·L^{-1}) in the leachate collected, while 59% of the herbicide was in the top 0- to 5-cm layer. The authors stated that the conditions for the third leaching experiment most closely resembled actual field conditions. They concluded that metribuzin will not penetrate deeply into the soil profile since the active ingredients are retained by adsorption on soil particles in the upper soil layers. Thus, there is little risk of metribuzin appearing in ground water.

Smith and Willis (1985) conducted a soil column leaching study to characterize the movement of metribuzin in soil as affected by the addition of anhydrous ammonia fertilizer. The sand content of the silt loam soil (23% sand, 67% silt, 10% clay, 0.31% organic matter) was raised with builder's sand to 50% to facilitate water movement, the soil column was brought to 21.0% moisture content by weight, and metribuzin was incorporated at 5 μg·g^{-1}, along with 5 μg·g^{-1} of trifluralin, to the 2.5- to 10-cm soil zone. The columns (10.2 cm i.d.) were leached with 3 pore volumes (1500 mL each) of water at 20 mL·h^{-1}. The mobility of metribuzin in this sandy soil was high. Metribuzin was recovered in all soil layers up to a depth of 37.5 cm, where the leachate was collected. Total metribuzin recovery in the leachates ranged from 54% to 74% of that applied. The first leachate, recovered after 1500 mL of water had passed through the column, typically contained over 40% of the metribuzin applied. Mobility of metribuzin appeared to be unaffected by anhydrous ammonia addition, but total metribuzin recoveries (column plus leachates) decreased with increasing anhydrous ammonia application. The authors suggest that this may be attributed to the alkali-solubilized humic substances promoting decomposition of the herbicide or the increased microbial degradation of metribuzin at higher pH levels.

Metribuzin was very mobile in a sandy loam and Louisiana silt loam; after 30.5-cm soil columns were leached with 51 cm of water, over 91% of the radioactivity was found in the leachate (U.S. EPA 1987). In an Indiana silt loam and a New York muck, over 89% of the applied radioactivity remained in the top 3 cm of the soil columns; no radioactivity was detected in the column leachates. In the Regina heavy clay studied in the field experiment conducted in Saskatchewan by Smith and Walker (1989), metribuzin did not leach below 10 cm during the 106-d growing season.

The results of a number of persistence studies undertaken with metribuzin in laboratory incubation or leaching column experiments, or in field trials, are summarized in Appendix B. The data indicate that the half-life of metribuzin as measured under field conditions is approximately 40 d. Scott (1975) reported a much faster rate of disappearance: a half-life of 7.88 d on a field plot. In these experiments, however, an abnormally high rate of application was used and maximum leaching conditions were maintained. (The metribuzin was applied with 3200 L of water to completely water-saturated, diked field plots, which were then covered with 8 cm of water.) As the pond half-life for metribuzin is about 6.5 d (see below), this result would appear to be more indicative of a pond half-life than a soil half-life.

Bouchard et al. (1982) reported that under winter conditions in Arkansas, the half-life of metribuzin (28 weeks) is greater than that measured for summer conditions (2.6 weeks). The temperature dependence of the rate of metribuzin degradation was also noted in laboratory incubation studies by Conn and Cameron (1988) and Hyzak and Zimdahl (1974). In the latter study, half-life values decreased from 377 d to 16 d with a temperature increase from 5°C to 35°C.

Metribuzin residues in runoff water were monitored from a winter wheat plot in Washington following fall surface applications (Brown et al. 1985). There was little movement or degradation of the herbicide while the ground was frozen. The concentrations of metribuzin in runoff water seen in this study and in an earlier one (Brown et al. 1984) reflected the fact that little degradation occurred while the soil was frozen.

The soil persistence of metribuzin in subarctic interior Alaska was examined by Conn and Cameron (1988). They studied the temporal pattern of metribuzin degradation in cold, silt loam soils after a single spring application of 0.3, 0.6, or 1.3 kg·ha^{-1}. The rate of metribuzin degradation over the first, comparatively warm, growing season was similar to that reported for more southerly locations in Canada and the United States, but there was no degradation of metribuzin over the winter when the soil was frozen. The loss of metribuzin with time was (in percentages of the initial application remaining) 83% immediately post-application, 12% at the end of the first growing season, 9% after the second growing season, and 2% after the third growing season. The authors speculated that the initial rapid degradation of metribuzin in Alaska occurred because the herbicide was applied to vegetation and to the soil surface when the growing season temperatures were conducive to microbial degradation.

Of particular interest with respect to metribuzin degradation is the work of Webster and Reimer (1976a), who investigated the loss of this herbicide at −37°C ± 5°C in soil samples stored pending analysis. They estimated a half-life in a fine sandy loam containing 0.5 $\mu g \cdot g^{-1}$ of metribuzin to be 282 days at −37°C. Thus storage losses may be the cause of some of the variations in reported half-life values seen in the literature. Hatzios and Penner (1988) stated that results of experiments should be corrected for residue losses in samples stored for any length of time. Brown et al. (1984), however, claim that metribuzin can be stored in water for up to 300 days at −15°C.

Water and Sediment

Data on the aquatic fate of metribuzin are scarce (Table 3). Half-life estimates suggest a short aquatic persistence for this compound. Shaw and Flint (1971) reported a metribuzin half-life in pond water of 6.5 d at pH 7 (no further details were provided). In pond studies, the half-lives of technical grade metribuzin and the 70% wettable powder formulation were 2.5 and 6.5 d respectively (U.S. EPA unpub. data). Again, no further details were provided. Bioaccumulation is likely negligible as suggested by the low octanol/water partition coefficient for the compound (Table 1). Volatilization to the atmosphere would not be a major fate process (low vapour pressure, Table 1) for metribuzin in water (Muir 1990).

Little information was found on the adsorption of metribuzin to aquatic sediment. Frank et al. (1979) found no metribuzin in 45 suspended solids samples collected from 12 streams flowing into the Great Lakes from Ontario between 1974 and 1976 (detection limit 0.05 $\mu g \cdot g^{-1}$).

Data on the adsorption of this herbicide to walls of containers used in bioassays have been published. This process is relevant to residue analysis as it may result in a reduction of the effective concentration of the compound in bioassays. Sharom and Solomon (1981) found that 0.22% ± 0.3% of the initial concentration of metribuzin (1348 $\mu g \cdot L^{-1}$) was adsorbed on glass, but 45.63% ± 7% was adsorbed to polyvinyl chloride containers. Atrazine exhibited similar adsorption behaviour on these two surfaces (Sharom and Solomon 1981). Brown et al. (1984), however, stated that their "data indicate that neither metribuzin nor DADK and bromoxynil are adsorbed significantly by glass or high-density polyethylene from solutions containing up to 300 [$\mu g \cdot L^{-1}$] of the compounds" (Brown et al. 1984, pp. 199-200).

RATIONALE

Raw Water for Drinking Water Supply

Guideline

In 1989, Health and Welfare Canada published a MAC (maximum acceptable concentration) for metribuzin of 80 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Health and Welfare Canada 1989). This value came from an allowable daily intake (ADI) of 0.0083 $mg \cdot kg^{-1}$ body weight based on 2-year feeding studies with dogs (Health and Welfare Canada, unpub. data). At higher dosages during these studies, the effects observed included reduced body weight gain and food consumption, increased thyroid, spleen, and kidney weight relative to body weight, and an increase in the incidence and severity of mucopoly saccharide droplets in the lobular periphery of the liver (K. Hughes, 1989, Health and Welfare Canada, pers. com.).

The U.S. EPA's lifetime health advisory for metribuzin is 175 $\mu g \cdot L^{-1}$ (U.S. EPA 1987). According to Wnuk et al. (1987), this health advisory reflects concentrations based upon noncarcinogenic, chronic toxicity which "appears to be without an appreciable risk of deleterious effects over a lifetime of exposure" (for a known or probable human carcinogen, the lifetime health advisory level is zero). The U.S. EPA (1987) listed their 1-d health advisory for a 10-kg child as 4.5 $mg \cdot L^{-1}$ (4500 $\mu g \cdot L^{-1}$); the 10-d advisory for the child was also 4.5 $mg \cdot L^{-1}$; the longer term (approximately 7-year) health advisory was 250 $\mu g \cdot L^{-1}$ for children and 875 $\mu g \cdot L^{-1}$ for adults. The U.S. EPA (1987) also reported a "threshold limit value-time-weighted average" developed by the American Conference of Governmental Industrial Hygienists for repeated metribuzin inhalation of 5 $mg \cdot m^{-3}$, based on animal studies and a safety factor of 5. The shorter term health advisories are based on intake of contaminated drinking water only and do not consider intake from other sources (e.g., residues in or on food).

Concentrations in Drinking Water

Metribuzin contamination is rare in Canadian drinking water supplies. The Ontario Ministry of the Environment (OMOE) carried out extensive surveys of municipal waterworks and private wells in 1985 and 1986 (OMOE 1987a, 1987b). Analyses for metribuzin were conducted in 1985 at eight municipal waterworks on a total of 121 raw water samples and 111 treated water samples. Two positive results were

recorded in raw water; metribuzin concentrations of 0.8 and 2.4 $\mu g \cdot L^{-1}$ were detected in the Sydenham River at Dresden (2 of the 54 samples from this source). No metribuzin was detected in the treated water samples from any site. Of the 351 wells sampled in 1985 (1881 water samples), metribuzin was found in 21 samples. The maximum reported concentration in any well was 300 $\mu g \cdot L^{-1}$, but the majority of the positive samples (18 of 21) were below 12 $\mu g \cdot L^{-1}$ (OMOE 1987a). The authors did not speculate on the source of the heavy metribuzin loading to the single contaminated well, but the fact that this well was also heavily contaminated with other pesticides would suggest that it had been subjected to a spill or pesticide mishandling. The authors emphasized that their study included wells that were not selected at random, but were chosen to represent private wells that would be susceptible to pesticide contamination (e.g., shallow dug wells and sandpoints in sandy soils in agricultural areas).

In the subsequent 1986 survey (OMOE 1987b), strict criteria for sample site selection were imposed to preclude sampling any wells that may have been subjected to the runoff contamination observed in the 1985 survey. A total of 37 domestic wells and 5 municipal ground-water supply wells in areas of intense corn and soybean production in southern Ontario were sampled. No metribuzin was detected (detection limit 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$). Of the 418 raw surface water samples taken at 25 different municipal waterworks, metribuzin was found at three waterworks: Alvinston and Dresden on the Sydenham River and Mitchell's Bay on Lake St. Clair. Each location had only one positive result at trace levels or above: 0.100, 1.700, and <0.080 $\mu g \cdot L^{-1}$, respectively. Metribuzin was not detected in any of the 150 treated water samples collected. The following year (1987), no metribuzin was detected in the surface water samples collected (Frank et al. 1990).

Removal by Water Treatment Operations

Conventional water treatment processes (i.e., chlorination) are not completely effective in removing metribuzin from contaminated water (Miltner et al. 1988; OMOE 1987a, 1987b; Wnuk et al. 1987; Frank et al. 1990). Powdered activated carbon (PAC) or granular activated carbon, if added in sufficiently high doses (40–50 $mg \cdot L^{-1}$ for PAC [OMOE 1987b], may be effective in reducing triazine concentrations in finished water (OMOE 1987a, 1987b; U.S. EPA 1987; Frank et al. 1990). Conventional water treatment with coagulation and sedimentation with alum ($ALSO_4$ + KSO_4) may remove more than 50% of the metribuzin from raw water (U.S. EPA 1987). The U.S. EPA (1987) concluded that for the removal of metribuzin from water, the selection of the appropriate technology requires a case-by-case evaluation and an assessment of the economics involved.

Freshwater Aquatic Life

Bioaccumulation

Metribuzin does not appear to bioaccumulate in aquatic organisms. An unpublished report by the U.S. EPA indicated that metribuzin did not accumulate in bluegill sunfish that were held in water containing 1.0 $mg \cdot L^{-1}$ of the compound (no other details were provided). However, data on metribuzin residue levels in biota are limited. The compound has a low predicted bioaccumulation potential (log K_{ow} of 1.87, Table 1). Kenaga (1980) calculated bioconcentration factors of 11 and 4 based on the water solubility and soil adsorption coefficient of metribuzin, respectively. Roberts et al. (1979) reported that no metribuzin residues were detected in whole fish homogenate of brown bullheads (*Ictalurus nebulosus*), gizzard shad (*Dorosoma cepedianum*), and black crappie (*Pomoxis nigromaculatis*) collected in the Hillman Creek watershed in Ontario in 1974 even though metribuzin had been found in 4.4% of the water samples collected there between 1973 and 1975. No metribuzin was found in 37 fish muscle samples (detection limit 0.04 $mg \cdot kg^{-3}$) collected in New Brunswick (Bailey 1985).

Toxicity to Aquatic Organisms

Data regarding the toxicity of metribuzin to aquatic organisms are summarized in Appendix C. These data indicate that aquatic plants and algae are much more sensitive to the toxic effects of metribuzin than vertebrate species. Some of the data cited in Appendix C are from secondary sources (U.S. EPA 1988; Verschueren 1983) in which the toxicity testing methodology was not described. Toxicity data from these sources are provided for comparison, but were not used for guideline development. Richardson et al. (1979), for instance, investigated the effects of metribuzin on the green alga *Euglena gracilis*. They found a stimulation of oxygen uptake in *Euglena* cells exposed to metribuzin and concluded that the response may be due to an uncoupling of respiration in the cells. *Euglena* chlorophyll content was reduced 67% by a 96-h exposure to a metribuzin concentration of 0.43 $mg \cdot L^{-1}$, and 78% by a concentration of

107 $mg \cdot L^{-1}$. In addition, photosynthesis, as measured by oxygen evolution, was reduced by 50% or more by metribuzin concentrations in excess of 0.193 $mg \cdot L^{-1}$ and totally inhibited by 0.43 $mg \cdot L^{-1}$ after 100 minutes of exposure. After 96 h of exposure, however, this latter concentration resulted in only a 46% reduction in photosynthesis, suggesting that algal metabolism and detoxification of the metribuzin were occurring. Metribuzin did not have a long-term inhibitory effect on cell numbers at any concentration studied (0.107 $mg \cdot L^{-1}$ to 107.1 $mg \cdot L^{-1}$). Despite an initial decline in cell numbers, after 144 h of exposure, cell numbers in the metribuzin-treated cultures returned to control levels or levels above control. Removal of *Euglena* from the treated media to untreated fresh media resulted in increased chlorophyll concentrations to levels near or greater than that of controls after 144 h.

Growth responses of five species of soil and aquatic algae to analytical grade metribuzin and its 6-isopropyl and 6-cyclohexyl analogues were examined by Arvik et al. (1973). Several species of green algae (*Chlorella vulgaris*, *Chlorococcum* sp., and *Chlamydomonas* sp.) and the blue-green alga *Anabaena* sp. were exposed to 0.05, 0.1, 0.5, and 1.0 $mg \cdot L^{-1}$ of the herbicides in liquid nutrient. The blue-green alga *Schizothrix calcicola* was exposed to equivalent levels in soil culture. *Anabaena* sp. did not exhibit a decrease in growth after application of 0.05 $mg \cdot L^{-1}$ of the 6-cyclohexyl analogue. After addition of 0.05 $mg \cdot L^{-1}$ of metribuzin, *Chlorella vulgaris* and *Chlamydomonas* sp. did not grow (based on turbidimetric measurements) relative to controls. At 1.0 $mg \cdot L^{-1}$ of metribuzin and its analogues, none of the algae exhibited growth. The authors calculated a lowest-observed-effect concentration (LOEC) of 0.05 $mg \cdot L^{-1}$ for all species and the three herbicides based on a significant inhibition of growth ($p = 0.05$) as compared to controls.

The influence of metribuzin on a solution containing a mixed culture of bacteria was studied by Gadkari (1984, 1985). Concentrations of 50 and 100 $mg \cdot L^{-1}$ did not produce any retarding effect on ammonia oxidation by the bacteria (species not given). However, at both concentrations, a moderate increase in nitrite oxidation was noted. Gadkari (1987) also added metribuzin to culture vials containing the cyanobacteria *Anabaena cylindrica* and *Nostoc muscorum*. When *A. cylindrica* was treated with a metribuzin concentration of 10 $mg \cdot L^{-1}$ (70% ai) for 4 d, the chlorophyll was eliminated and the cells became colourless (making further growth impossible). *A. cylindrica* had a high degree of sensitivity to metribuzin and even at 10 $mg \cdot L^{-1}$, the photosynthetic activity was blocked immediately. After 28 d of incubation, *A. cylindrica* had not recovered from the inhibiting effect of the metribuzin. *N. muscorum*, on the other hand, was resistent to metribuzin, although the basis of this resistance was not reported.

With the blue-green alga *Anaciptis nidulans*, growth and photosynthesis of log-phase algae were completely inhibited by 1000 $\mu g \cdot L^{-1}$ technical metribuzin. Inhibition was 93.5% with 500 $\mu g \cdot L^{-1}$ and 25% with 100 $\mu g \cdot L^{-1}$. Concentrations of 10 and 1 $\mu g \cdot L^{-1}$ were not inhibitory (Eley et al. 1983).

The LOEC reported for duckweed (*Lemna perpusilla*) in a series of bioassays conducted by Forney and Davis (1981) was 10 $\mu g \cdot L^{-1}$. These researchers found a significant ($p < 0.05$) inhibition of growth (31%) and reproduction of *Lemna* with a metribuzin concentration of 10 $\mu g \cdot L^{-1}$. After 4 weeks of growth, the 10 $\mu g \cdot L^{-1}$ of metribuzin initially added to the assay containers was still able to inhibit duckweed growth (amount of inhibition not reported) when all remaining plants were removed and fresh plants added. When compared to the reported aquatic half-life of metribuzin (6.5 d) (Shaw and Flint 1971), the herbicide appeared quite persistent under the conditions of this experiment, but the authors do not comment on this discrepancy. (The concentration of metribuzin in the water at 10 d was not measured.) The authors noted, however, that duckweed is used as a sensitive organism for the bioassay of photosynthesis-inhibiting herbicides in water.

Metribuzin acute toxicity LC_{50} values for some freshwater copepods and fish have been reported (U.S. EPA 1988; Worthing and Walker 1987; Mayer and Ellersieck 1986). The U.S. EPA (1988) stated that metribuzin is "moderately toxic to freshwater fish and invertebrates" and slightly toxic to shrimp (U.S. EPA 1988, p. 532). The lowest 96-h LC_{50} value reported for fish was 42 $mg \cdot L^{-1}$ for the rainbow trout (*Salmo gairdneri*). A 48-h LC_{50} of 150 $mg \cdot L^{-1}$ was reported for a mixed culture of the copepods *Diaptomus mississippiensis* and *Eucyclops agilis* (Naqvi et al. 1981). All reported LC_{50} values were well over the concentration of this herbicide that might occur in the environment, except after a severe spill. Inhibition of aquatic plant growth by metribuzin occurs at lower concentrations than those affecting invertebrates and fish, which is consistent with the herbicidal properties of this compound (see Appendix C).

Guideline

Few data were found concerning the toxicity of metribuzin to aquatic organisms. The majority of the available literature deals with the environmental fate of the herbicide, particularly as it relates to agricultural applications and the potential for persistence of phytotoxic soil residues. Reported concentrations in surface runoff and subsurface drainage from agricultural fields are low, and resultant contamination levels in receiving streams are generally low or not detectable. Data on the aquatic fate of metribuzin are particularly sparse. Half-lives in water would be expected to be less than a month (a pond half-life of 6.5 d has been published [Shaw and Flint 1971]), however, residues in sediments may persist longer. No evidence was found to suggest that this herbicide accumulates to high levels in aquatic organisms.

Exposure of aquatic organisms by means of waterborne concentrations of metribuzin washed into agricultural watersheds would most likely be of short duration and associated with runoff events shortly after soil application. However, chronic exposure from contaminated sediment cannot be discounted. Based on the data for sublethal exposure of the monocotyledon *Lemna perpusilla* (Forney and Davis 1981), an interim guideline for metribuzin of 1.0 $\mu g \cdot L^{-1}$ for the protection of all freshwater aquatic life is recommended. This is based on the application of a safety factor of 0.1 (CCREM 1987) to the LOEC of 10 $\mu g \cdot L^{-1}$ obtained for *L. perpusilla*, the most sensitive aquatic plant tested. This guideline value is one-half of the metribuzin concentration that would cause a 1% inhibition in the growth of *L. perpusilla*, an effect that the authors suggest would probably be "neither biologically significant nor detectable in either the laboratory or the field" (Forney and Davis 1981, p. 682). However, because of the limited data regarding the effects of metribuzin on primary producers, as well as on other aquatic organisms, and because of the discrepancies in the data regarding aquatic persistence, this guideline is given interim status.

Metribuzin toxicity values for fish are above the guideline limit (Appendix C). Reported 96-h LC_{50} values for bluegill sunfish ranged from 80 $mg \cdot L^{-1}$ to >100 $mg \cdot L^{-1}$; for rainbow trout, from 42 to 76 $mg \cdot L^{-1}$; for harlequin fish, 140 $mg \cdot L^{-1}$; and for channel catfish, >100 $mg \cdot L^{-1}$ (Worthing and Walker 1987; Mayer and Ellersieck 1986).

Data Gaps

More information is needed on the residual levels of metribuzin that might occur in fish after aquatic contamination by the herbicide. No microcosm studies were found that studied that fate of metribuzin in an aquatic ecosystem, and little information is available concerning the aquatic fate of the compound.

Few data are available on the toxicity of metribuzin to lower trophic level organisms. Because of the mode of action of this herbicide, adverse impacts on the aquatic primary producer community cannot be ruled out. As these organisms are quite important in aquatic ecosystems, further investigations should be made into the toxicity of metribuzin to phytoplankton. Information is also lacking with respect to secondary or indirect impacts of low levels of metribuzin if primary production or dissolved oxygen regimes in aquatic systems are adversely affected.

In a static study (Forney and Davis 1981), the persistence of metribuzin phytotoxicity remained for 4 weeks. This would suggest a longer persistence than the reported pond half-life of 6.5 d (Shaw and Flint 1971) or the presence of toxic metabolites following the aquatic degradation of metribuzin. The aquatic persistence and degradation of metribuzin needs to be further studied to address this discrepancy.

Agricultural Uses

Livestock Watering

Toxicity to Livestock and Related Biota

A recommended guideline for metribuzin in water used for livestock watering is based on the toxicity of metribuzin to mammals and birds. The available data on laboratory species, including rodents and dogs, indicate that metribuzin exhibits low toxicity through oral, dermal, and inhalation routes of exposure. No cases of wildlife poisoning have been located in the literature nor evidence of accumulation of metribuzin in the tissues of mammalian species. Acute and chronic toxicity indices for metribuzin in animals are summarized in Table 4.

Acute and Chronic Toxicity—Tomaszewski et al. (1985, 1986) stated that the oral LD_{50} was 250 $mg \cdot kg^{-1}$ b.w. for guinea pigs. In their study, 40 guinea pigs received a dose of 82.5 $mg \cdot kg^{-1}$

metribuzin directly into the gastric lumen six times per week for 30 or 90 d. The animals tolerated the metribuzin intoxication up to the twentieth day of treatment after which there was a deterioration in their general health including loss of weight. After 90 d, the liver of treated animals was congested and exhibited degeneration and necrosis of individual cells; impairment of liver cells first appeared after 30 d of treatment. The authors concluded that metribuzin probably damages the plasma membranes of liver cells and inhibits liver carbohydrate and protein biosynthesis, which may lead to progressive immunodeficiency. Löser and Kimmerle (1972) noted that of the species they tested, guinea pigs were the most sensitive to metribuzin.

Bleeke et al. (1985) also noticed hepatotoxicity in mice treated with metribuzin at intraperitoneal doses of 200 $mg \cdot kg^{-1}$ or above. Their LD_{50} values for male albino mice 24 h after a single intraperitoneal injection were 210 $mg \cdot kg^{-1}$ (95% confidence interval [C.I.] = 85–275 $mg \cdot kg^{-1}$) for metribuzin and 130 $mg \cdot kg^{-1}$ (C.I. = 95–160 $mg \cdot kg^{-1}$) for deaminated metribuzin. Bleeke et al. (1985) concluded that the toxicity of metribuzin is apparently due in part to metabolic activation of the compound to the electrophilic sulfoxide. These intermediate sulfoxides have high reactivity (Hatzios and Penner 1988). One other 24-h intraperitoneal metribuzin LD_{50} for mice has been reported as 247 $mg \cdot kg^{-1}$ b.w. (Löser and Kimmerle 1972).

The acute oral LD_{50} for metribuzin-treated mice has been reported to be between 698 and 711 $mg \cdot kg^{-1}$ b.w. (Löser and Kimmerle 1972). For rats, the acute oral LD_{50} ranged from 2200 to 2345 $mg \cdot kg^{-1}$ b.w. (Löser and Kimmerle 1972). Metribuzin fed to 10 white rats at 110 $mg \cdot kg^{-1}$ b.w. for 15 d caused congestion of the viscera and mild focal interstitial nephritis (Shihata et al. 1985). Acute

Table 4. Acute and Chronic Toxicity of Metribuzin to Mammals and Birds

Species	Route	Parameter	Concentration
Acute			
Rat	oral	LD_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ b.w.)	2200–2345 (males) 1090–1206 (females)
Mouse	oral	LD_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ b.w.)	698–711
Guinea pig	oral	LD_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ b.w.)	245–274
Rat	dermal	LD_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ b.w.)	>20 000
Quail	oral	LD_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ b.w.)	164–168
Rat	inhalation	NEL-3 weeks (6 $h \cdot d^{-1}$, 5 $d \cdot week^{-1}$)	31 $mg \cdot m^{-3}$
Rat, mouse	inhalation	no mortalities, 4-h exposure	860–892 $mg \cdot m^{-3}$
Rat	inhalation	1 h LC_{50}	>20 $mg \cdot L^{-1}$
Chronic			
Rat	oral	NOEL-2 year ($mg \cdot kg^{-1}$ in diet)	100
Dog	oral	NOEL-2 year ($mg \cdot kg^{-1}$ in diet)	100
Rat	oral	NOEL-2 year ($mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ in diet)	20
Mouse	oral	NOEL-2 year ($mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ in diet)	120
Beagle dog	oral	NOEL-2 year ($mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ in diet)	2.5

Sources: U.S. EPA 1987; Worthing and Walker 1987; ACGIH 1986; Weed Science Society of America 1983.

oral toxicity LD_{50} values for metribuzin fed to cats and rabbits were above 500 $mg \cdot kg^{-1}$ b.w. (Löser and Kimmerle 1972).

The dermal and inhalation toxicities of metribuzin are low. Technical grade metribuzin and metribuzin 50% wettable powder taped to the abraded skin of rats for 24 h at an effective dose of 20 000 $mg \cdot kg^{-1}$ b.w. did not produce toxic symptoms (Weed Science Society of America 1983). Application of approximately 500 mg of metribuzin on cotton-wool pads to the inside skin of rabbits' ears and to the forearms of eight human volunteers for a period of 24 h caused no discernible skin injuries (Löser and Kimmerle 1972). The same authors reported that formulated metribuzin did not cause eye irritation in rabbits and did not sensitize the skin of treated rats. The U.S. EPA (1987) reported that metribuzin was a very slight irritant to rabbit eyes and skin. In inhalation studies, male and female rats survived dust treatments of 20 000 $\mu g \cdot L^{-1}$ formulated metribuzin (Weed Science Society of America 1983). Male rats exposed to 859 $mg \cdot m^{-3}$ of metribuzin for 20 h over 5 d survived the treatment, although the animals exhibited symptoms of toxicity (the actual symptoms were not reported) (Löser and Kimmerle 1972).

In 2-year feeding trials with rats and beagle dogs, the no-observed-effect levels (NOEL) were 20 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ b.w. and 2.5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ respectively (U.S. EPA 1985). A NOEL for beagle dogs administered oral doses of technical metribuzin for 90 d was 12.5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ (U.S. EPA 1987). Löser and Kimmerle (1972) found that rats that were fed 1500 $mg \cdot kg^{-1}$ in the feed for 3 months had significantly lower body weights than control animals. The animals had no haematological changes, but there were dose-related enlargements of their thyroids and livers and decreased visceral organ weights in the treatment group. At 50 $mg \cdot kg^{-1}$ in the feed (7.5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$), the female rats developed enlarged livers. Further 3-month feeding experiments with metribuzin concentrations of 60 $mg \cdot kg^{-1}$ in the feed revealed no changes in the rats, which ingested an average of 0.81 mg of metribuzin per animal per day. Metribuzin fed to dogs for 3 months in dietary concentrations of 50, 150, and 500 $mg \cdot kg^{-1}$ caused no discernible adverse effects in any of the animals (Löser and Kimmerle 1972).

The acute oral LD_{50} for hens was >1000 $mg \cdot kg^{-1}$ b.w. (Löser and Kimmerle 1972), and for bobwhite quail, 164–168 $mg \cdot kg^{-1}$ b.w. (Worthing and Walker 1987). Hatzios and Penner (1988) noted that oral LD_{50} values ranging from 500 to 1000 $mg \cdot kg^{-1}$ have been reported for several bird species, including mallard ducks, canaries, red-winged blackbirds, brownhead cowbirds, and house sparrows.

Carcinogenicity, Teratogenicity, and Genotoxicity—The U.S. EPA (1987) summarized the results of teratology studies with metribuzin. In a three-generation study, technical grade metribuzin fed to rats during mating, gestation, and lactation did not have any effects on fertility, lactation, and pup development at doses up to 15 $mg \cdot kg^{-1}$ b.w. $\cdot d^{-1}$. No maternal or fetal toxicity was observed when pregnant rabbits were administered oral doses of metribuzin at of 45 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ or less. No maternal toxicity, embryotoxicity, or teratogenic effects were seen following oral administration of metribuzin to rats given doses of up to 100 $mg \cdot kg^{-1}$ b.w. $\cdot d^{-1}$ (U.S. EPA 1987).

Wnuk et al. (1987, p. 33) summarized U.S. EPA toxicity data for metribuzin that were used to determine acceptable daily intake levels. Assuming the data concern doses of milligrams per kilograms of body weight, for metribuzin, the rabbit teratology NOEL was 15 $mg \cdot kg^{-1}$; the same NOEL for rats was 100 $mg \cdot kg^{-1}$. A 2-year dog-feeding NOEL was 100 $mg \cdot kg^{-1}$; for rats, 300 $mg \cdot kg^{-1}$. A 2-year mouse oncogenicity study was negative at 3200 $mg \cdot kg^{-1}$, and a three-generation reproduction test had a NOEL of 300 $mg \cdot kg^{-1}$.

Metribuzin was not able to induce a bacterial regulatory network affected by DNA damage on assays with *E. coli* conducted by Xu and Schurr (1990) and was labelled a negative genotoxic compound.

Guideline

Because of a lack of adequate subacute and chronic toxicology data for livestock consuming metribuzin in their water, it is difficult to develop a water quality guideline for livestock watering. An unpublished U.S. EPA study has reported that dairy cattle fed 10 $mg \cdot kg^{-1}$ metribuzin in their diet for 30 d had no detectable residues (detection limit 0.01 $mg \cdot kg^{-1}$) in their milk, but beef cattle on the same diet for 30 d had residues of 1.0 $mg \cdot kg^{-1}$ in the liver and 0.17 $mg \cdot kg^{-1}$ in the kidneys. Hens fed 15 $mg \cdot kg^{-1}$ in their diet for 30 d had 0.06 $mg \cdot kg^{-1}$ in their fat and muscle, 0.25 $mg \cdot kg^{-1}$ in their gizzards, and 0.04 $mg \cdot kg^{-1}$ in their eggs. In these studies, however, the metribuzin intake was not by

means of drinking water. Therefore, in the absence of sufficient information, the CCREM (1987) procedure of adopting the guideline value for human drinking water supplies is followed to develop an interim Canadian water quality guideline for livestock water. This would result in a recommended limit of 80 $\mu g \cdot L^{-1}$ of metribuzin in water provided for livestock watering.

Irrigation

Little information is available regarding the acceptable concentration of metribuzin in irrigation water. The U.S. EPA (1988) imposed a rotational crop restriction ground-water advisory for metribuzin to protect sensitive plants. The U.S. EPA also lists "current tolerance standards" for metribuzin ranging from 0.01 to 7 $mg \cdot L^{-1}$ depending on whether the registration is for food, animal feed, or commodity. (The food tolerance standard is generally 3 $mg \cdot L^{-1}$.) The two existing water quality guidelines for triazine herbicides in irrigation waters are 0.5 $\mu g \cdot L^{-1}$ (OMOE 1984) and 10 $\mu g \cdot L^{-1}$ (U.S. EPA 1977). The OMOE (1984) limit is based on the ability of the triazine herbicides to injure seedling crops at this concentration. The specific mode of action of the triazine herbicides (inhibition of photosynthesis) prompted the U.S. EPA (1977) guideline.

For nontarget plant species, Ratsch et al. (1986) determined metribuzin sensitivity with a plant life-cycle bioassay using the small herbaceous test species *Arabidopsis thaliana*. Metribuzin significantly suppressed vegetative and mature seed weights. Chemical sensitivity, as determined by the concentrations that suppressed growth by 50%, was as low as 7.0 $\mu g \cdot L^{-1}$. The "effect threshold concentration" for metribuzin was 5.0 $\mu g \cdot L^{-1}$. Harrison et al. (1987) found that a metribuzin soil concentration of 300 $\mu g \cdot kg^{-1}$ severely injured susceptible sweet potato clones.

Guideline

The OMOE (1984) noted that concentrations of triazine herbicides (including metribuzin) as low as 0.5 $\mu g \cdot L^{-1}$ may injure seedling crops. Several investigations with metribuzin, however, have shown that the tolerance of crop species to metribuzin may be higher (Frank and Beste 1983; Gawronski 1983; Chappell and Link 1977; da Silva and Warren 1976). For instance, some tobacco plants can survive an irrigation treatment of 1.5 $g \cdot L^{-1}$ (Chappel and Link 1977). Although there appear to be insufficient data with which to settle this discrepancy, an interim Canadian water quality guideline for metribuzin in irrigation water of 0.5 $\mu g \cdot L^{-1}$ may be recommended by choosing the lowest value at which toxic effects may occur (OMOE 1984). It is appropriate to choose a low value for this guideline, as with metribuzin, an inhibitor of photosynthesis, this may be the most critical water use.

Recreational Water Quality and Aesthetics

Guideline

There is no recommended limit for metribuzin in recreational waters. No evidence was found in the literature that would suggest that the presence of this herbicide in water would result in any aesthetic impairment at concentrations below those that would be deleterious for other water uses.

Industrial Water Supplies

Guideline

There is no recommended limit for metribuzin in industrial water supplies.

SUMMARY

Following an extensive evaluation of the published literature on the pesticide metribuzin, Canadian water quality guidelines were derived (Table 5). The background information on metribuzin in terms of uses and production, occurrence in the aquatic environment, and persistence and degradation was reviewed.

Table 5. Recommended Water Quality Guidelines for Metribuzin

Uses	Guidelines
Raw water for drinking water supply	80 $\mu g \cdot L^{-1}$ (MAC)*
Freshwater aquatic life	1 $\mu g \cdot L^{-1}$ (interim)
Agricultural uses	
Livestock watering	80 $\mu g \cdot L^{-1}$ (interim)
Irrigation	0.5 $\mu g \cdot L^{-1}$ (interim)
Recreational water quality and aesthetics	No recommended guideline
Industrial water supplies	No recommended guideline

*Existing drinking water guideline (Health and Welfare Canada 1989).

The rationale employed for the development of the recommended guidelines was summarized.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the assistance and comments of the members of the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) and the scientific reviewers from Environment Canada (M.C. Taylor and T.L. Pollock, of the Water Quality Branch, P. Mineau of the Canadian Wildlife Service, and M.T. Wan, C.S. Rodrigues, and M. Constable of Environmental Protection), V. Zitko and D. Sergeant of Fisheries and Oceans Canada, and G. Wood and K. Hughes of Health and Welfare Canada.

REFERENCES

ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists). 1986. Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices. 5th ed. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Inc. Cincinnati, Ohio.

Agriculture Canada. 1989. Regulatory information on pesticide products. RIP Database (CCINFODISK). Produced by Agriculture Canada and distributed by the Canadian Centre for Occupational Health and Safety. (CD-ROM.)

Albro, P.W., C.E. Parker, E.O. Abusteit, T.C. Mester, J.R. Hass, Y.S. Sheldon, and F.T. Corbin. 1984. Determination of the pK_a values of metribuzin and three of its metabolites: A comparison of spectrophotometric and potentiometric methods. J. Agric. Food Chem. 32: 212–217.

Allen, R., and A. Walker. 1987. The influence of soil properties on the rates of degradation of metamitron, metazachlor and metribuzin. Pestic. Sci. 18(2): 95–111.

Allen, R., and A. Walker. 1988. Effects of microbial inhibitors on the degradation rates of metamitron, metazachlor and metribuzin in soils. Pestic. Sci. 22(4): 297–305.

Arruda, J.A., M.S. Cringan, W.G. Layher, G. Kersh, and C. Bever. 1988. Pesticides in fish tissue and water from Tuttle Creek Lake, Kansas. Bull. Environ. Contam. Toxicol.41: 617–624.

Arvik, J.H., D.L. Hyzak, and R.L. Zimdahl. 1973. Effect of metribuzin and two analogs on five species of algae. Weed Sci. 21(3): 173–175.

Baker, D.B. 1985. Regional water quality impacts of intensive row-crop agriculture: A Lake Erie basin case study. J. Soil Water Conserv. 40(1): 125–132.

Bailey, H.S. 1985. 1983 Toxic chemical survey: A survey of nine impoundments in the Saint John River basin. Atlantic Region, IWD-AR-WQB-85-88. Inland Waters Directorate, Environment Canada, Moncton, New Brunswick. 48 pp.

Ballerstedt, P.J., and P.A. Banks. 1982. Behaviour of alachlor (Lasso) and metribuzin (Sencor, Lexone) as affected by soil pH. Proc. South. Weed Sci. Soc. 35: 331 (abstract).

Banerjee, S., S. Yalkowski, and S. Valvani. 1980. Water solubility and octanol/water partition coefficients of organics. Limitations of the solubility-partition coefficient correlation. Environ. Sci. Technol. 14(10): 1227–1229.

Bartl, P., and F. Korte. 1975. Photochemisches und thermisches Verhalten des Herbizids Sencor (4-Amino-6-tert.-butyl-3-(methylthio)-1, 2, 4-triazin-5(4H)-on) als Festkörper und auf Oberflächen. Chemosphere 3: 173–176.

Bleeke, M.S., M.T. Smith, and J.E. Casida. 1985. Metabolism and toxicity of metribuzin in mouse liver. Pest. Biochem. Physiol. 23: 123–130.

Bouchard, D.C., T.L. Lavy, and D.B. Marx. 1982. Fate of metribuzin, metolachlor, and fluometuron in soil. Weed Sci. 30: 629–632.

Brown, D.F., L.M. McDonough, D.K. McCool, and R.I. Papendick. 1984. High-performance liquid chromatographic determination of bromoxynil, octanoate, and metribuzin in runoff water from wheat fields. J. Agric. Food Chem. 32: 195–200.

Brown, D.F., D.K. McCool, R.I. Papendick, and L.M. McDonough. 1985. Herbicide residues from winter wheat plots: Effect of tillage and crop management. J. Environ. Qual. 14(4): 521–532.

Büchel, K.H. 1972. Mechanisms of action and structure activity relations of herbicides that inhibit photosynthesis. Pestic. Sci. 3: 89–100.

CCREM (Canadian Council of Resource and Environment Ministers). 1987. Canadian water quality guidelines. Prepared by the Task Force on Water Quality Guidelines of the Canadian Council of Resource and Environment Ministers.

Chappell, W.E., and L.A. Link. 1977. Evaluation of herbicides in no-tillage production of burley tobacco (*Nicotiana tabacum*). Weed Sci. 25(6): 511–514.

Clair, T.A., H.J. O'Neil, and H.S. Bailey. 1987. Pesticide survey of the Dunk River and South West Brook basins: Prince Edward Island, 1985. IW/L-AR-WQB-87-117. Atlantic Region, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Moncton, New Brunswick. 69 pp.

Cohen, S.Z., C. Eiden, and M.N. Lorber. 1986. Monitoring ground water for pesticides. In: Evaluation of pesticides in ground water, ed. W.Y. Garner, R.C. Honeycutt, and H.N. Nigg, pp. 170–196. American Chemical Society Symposium Series, American Chemical Society, Washington D.C.

Conn, J.S., and J.S. Cameron. 1988. Persistence and carry-over of metribuzin and triallate in subarctic soils. Can. J. Soil Sci. 68: 827–830.

da Silva, J.F., and G.F. Warren. 1976. Effect of stage of growth on metribuzin tolerance. Weed Sci. 24(6): 612–615.

Diawara, M.M., and P.A. Banks, 1990. Weed control in barley (*Hordem vulgare*)—no-till grain sorghum (*Sorghum bicolor*) production. Weed Sci. 38(1): 50–53.

Donigian, A.S. Jr., and R.F. Carsel. 1987. Modeling the impact of conservation tillage practices on pesticide concentrations in ground and surface waters. Environ. Toxicol. Chem. 6: 241–250.

Draber, W., K.H. Büchel, H. Timmler, and A. Trebst. 1974. Structure, activity, and selectivity of 1,2,4-triazinone photosynthesis inhibitors. Quantitative studies. In: Mechanism of pesticide action, ed. G.K. Kohn. pp. 100–116. ACS Symposium Series 2, American Chemical Society, Washington, D.C.

Duke, W.B. 1964. The decomposition of 2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine (atrazine) and related s-triazine herbicides by soil microorganisms. M.S. thesis, Oregon State University. (Cited in Kaufman and Kearney 1970.)

Eley, J.H., J.F. McConnell, and R.H. Catlett. 1983. Inhibition of metribuzin on growth and photosynthesis of the blue-green alga *Anacystis nidulans*. Environ. Exp. Bot. 23(4): 365–368.

Fedtke, C. 1972. Influence of photosynthesis-inhibiting herbicides on the regulation of crop plant metabolism. Pest. Biochem. Physiol. 2: 312–323.

Fedtke, C. 1979. Physiological responses of soybean (*Glycine max*) plants to metribuzin. Weed Sci. 27(2): 192–195.

Fedtke, C., and R.R. Schmidt. 1988. Selective action of the new herbicide 4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-(ethylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-one in different wheat, *Triticum aestivum*, cultivars. Weed Sci. 36: 541–544.

Forney, D.R., and D.E. Davis. 1981. Effects of low concentrations of herbicides on submersed aquatic plants. Weed Sci. 29: 677–685.

Frank, J.R., and C.E. Beste. 1983. Effects of metribuzin placement on the foliage of tomato (*Lycopersicon esculentum*) and jimsonweed (*Datura stramonium*). Weed Sci. 31: 445–449.

Frank, R., and L. Logan. 1988. Pesticide and industrial chemical residues at the mouth of the Grand, Saugeen and Thames rivers, Ontario, Canada, 1981–85. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 17: 741–754.

Frank, R., B.S. Clegg, B.D. Ripley, and H.E. Braun. 1987. Investigations of pesticide contaminations in rural wells, 1979–1984, Ontario, Canada. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 16: 9–22.

Frank, R., B.S. Clegg, C. Sherman, and N.D. Chapman. 1990. Triazine and cloroacetamide herbicides in Sydenham River water and municipal drinking water, Dresden, Ontario, Canada, 1981–1987. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 19: 319–324.

Frank, R., G.J. Sirons, R.L. Thomas, and K. McMillan. 1979. Triazine residues in suspended solids (1974–1976) and water (1977) from the mouths of Canadian streams flowing into the Great Lakes. J. Great Lakes Res. 5(2): 131–138.

Frank, R., H.E. Braun, M. van Hove Holdrinet, G.J. Sirons, and B.D. Ripley. 1982. Agriculture and water quality in the Canadian Great Lakes basin: V. Pesticide use in 11 agricultural watersheds and presence in stream water, 1975–1977. J. Environ. Qual. 11(3): 497–505.

Frank, R., B.D. Ripley, H.E. Braun, B.S. Clegg, R. Johnston, and T.J. O'Neill. 1987. Survey of farm wells for pesticide residues, southern Ontario, Canada, 1981–1982, 1984. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 16: 1–8.

Friesen, G.H., and D.A. Wall. 1986. Tolerance of lentil (*Lens culinaris Medik.*) to herbicides. Can. J. Plant Sci. 66: 131–139.

Gadkari, D. 1984. Influence of the herbicides Goltix and Sencor on nitrification. Zentralbl. Mikrobiol. 139: 623–631.

Gadkari, D. 1985. Influence of the herbicides Goltix and Sencor on nitrification processes in two soils. Zentralbl. Mikrobiol. 140: 547–554.

Gadkari, D. 1987. Influence of the photosynthesis-inhibiting herbicides Goltix and Sencor on growth and nitrogenase activity of *Anabaena Cylindrica* and *Nosta Muscorum*. Biol. Fertil. Soils 3(3): 171–177.

Gawronski, S.W. 1983. Tolerance of tomato (*Lycopersicon esculentum*) cultivars to metribuzin. Weed Sci. 31: 525–527.

Glotfelty, D.E., A.W. Taylor, A.R. Isensee, J. Jersey, and S. Glenn. 1984. Atrazine and simazine movement to Wye River estuary. J. Environ. Qual. 13(1): 115–121.

Hance, R.J., and R.A Haynes. 1981. The kinetics of linuron and metribuzin decomposition in soil using different laboratory systems. Weed Res. 21: 87–92.

Harper, S.S. 1988. Sorption of metribuzin in surface and subsurface soils of the Mississippi Delta region. Weed Sci. 36(1): 84–89.

Harrison, H.F. Jr., A. Jones, and P.D. Dukes. 1987. Heritability of metribuzin tolerance in sweet potatoes (*Ipomoea batatas*). Weed Sci. 35: 715–719.

Hatzios, K.K., and D. Penner. 1988. Metribuzin. In: Herbicides. Chemistry, degradation and mode of action, Vol. 3, ed. P.C. Kearney and D.D. Kaufman, pp. 191–243. Marcel Dekker Inc. New York.

Health and Welfare Canada. 1989. Guidelines for Canadian drinking water quality. 4th ed. Prepared by the Federal-Provincial Subcommittee on Drinking Water of the Federal-Provincial Advisory Committee on Environmental and Occupational Health. Canadian Government Publishing Centre, Ottawa, Ontario. 25 pp.

Hyzak, D.L., and R.L. Zimdahl. 1974. Rate of degradation of metribuzin and two analogs in soil. Weed Sci. 22(1): 75–79.

Ivany, J.A., J.M. Sadler, and E.R. Kimball. 1983. Rate of metribuzin breakdown and residue effects on rotation crops. Can. J. Plant Sci. 63: 481–487.

Jarczyk, H.J. 1972. Migration of herbicides in different soil types. Pflanzenschutz-Nachr. 25(1): 3–20.

Jensen, K.I.N., J.A. Ivany, and E.R. Kimball. 1989. Effect of canopy and incorporation on metribuzin persistence in soils. Can. J. Soil Sci. 69: 711–714.

Johnson, H.P., and J.L. Baker. 1982. Field-to-stream transport of agricultural chemicals and sediment in an Iowa watershed. Part 1. Data base for model testing (1976–1978). PB82-254046. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia. 577 pp.

Johnson, H.P., and J.L. Baker. 1984. Field-to-stream transport of agricultural chemicals and sediment in an Iowa watershed. Part 2. Data base for model testing (1979–1980). PB84-177419. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia. 462 pp.

Kaufman, D.D., and P.C. Kearney. 1970. Microbial degradation of s-triazine herbicides. Residue Rev. 32: 235–265.

Kempson-Jones, G.F., and R.J. Hance. 1979. Kinetics of linuron and metribuzin degradation in soil. Pestic. Sci. 10: 449–454.

Kenaga, E.E. 1980. Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficents of pesticides and other chemicals. Ecotoxicol. Environ. Safety 4: 26–38.

Klepper, L.A. 1975. Inhibition of nitrite reduction by photosynthetic inhibitors. Weed Sci. 23: 188–190.

Ladlie, J.S., W.F. Meggit, and D. Penner. 1976a. Effect of soil pH on microbial degradation, adsorption, and mobility of metribuzin. Weed Sci. 24(5): 477–481.

Ladlie, J.S., W.F. Meggitt, and D. Penner. 1976b. Effect of pH on metribuzin activity in the soil. Weed Sci. 24(5): 505–507.

Ladlie, J.S., W.F. Meggitt, and D. Penner. 1976c. Role of pH on metribuzin dissipation in field soils. Weed Sci. 24(5): 508–511.

Ladlie, J.S., W.F. Meggitt, and D. Penner. 1977a. Effect of atrazine on soybean tolerance to metribuzin. Weed Sci. 25(2): 115–121.

Ladlie, J.S., W.F. Meggitt, and D. Penner. 1977b. Effect of trifluralin and metribuzin combinations on soybean tolerance to metribuzin. Weed Sci. 25(1): 88–93.

LaFleur, K.S. 1980a. Metribuzin movement in soil columns: Observations and prediction. Soil Sci. 129(2): 107–114.

LaFleur, K.S. 1980b. Loss of pesticides from Congaree sandy loam with time: Characterization. Soil Sci. 130: 83–87.

Lay, M.M., and R.D. Ilnicki. 1974. The residual activity of metribuzin in soil. Weed Res. 14: 289–291.

Löser, E., and G. Kimmerle. 1972. Acute and subchronic toxicity of Sencor active ingredient. Pflanzenschutz-Nachr. 25: 186–209.

Machado, V.S., C.J. Arntzen, J.D. Bandeen, and G.R. Stephenson. 1978. Comparative triazine effects upon system II photochemistry in chloroplasts of two common lambsquarters (*Chenopodium album*) biotypes. Weed Sci. 26(4): 318–322.

Mangeot, B.L., F.W. Slife, and C.E. Rieck. 1979. Differential metabolism of metribuzin by two soybean (*Glycine max*) cultivars. Weed Sci. 27(3): 267–269.

Marriage, P.B., A.A. Hamill, and F.G. von Stryk. 1978. Response of soybean plants to metribuzin and interaction with atrazine residues. J. Environ. Sci. Health B13: 287–297.

Mayer, F.L., Jr., and M.R. Ellersieck. 1986. Manual of acute toxicity: Interpretation and data base for 410 chemicals and 66 species of freshwater animals. Resource Publ. 160. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Washington, D.C. 574 pp.

McEwen, F.L., and G.R. Stephenson. 1979. The use and significance of pesticides in the environment. New York: John Wiley and Sons Inc. (Cited in U.S. EPA 1987.)

McGee, B. 1984. Survey of pesticide use in Ontario, 1983. Estimates of pesticides used on field crops, fruits, vegetables and in roadside weed control. Economics Information Report No. 84–05. Economics and Policy Coordination Branch, Ontario Ministry of Agriculture and Food, Toronto, Ontario. 39 pp.

Miltner, R.J., D.B. Baker, T.F. Speth, and C.A. Frank. 1988. Treatment of seasonal pesticides in surface waters. NTIS/PB88-225008. U.S. Environmental Protection Agency, Drinking Water Research Division, Cincinnati, Ohio. 47 pp.

Moorman, T.B., and S.S. Harper. 1989. Transformation and mineralization of metribuzin in surface and subsurface horizons of a Mississippi delta soil. J. Environ. Qual. 18(3): 302–306.

Moxley, J. 1989. Survey of pesticide use in Ontario, 1988. Estimates of pesticides used on field crops, fruits and vegetables. Economics Information Report No. 84–05. Economics and Policy Coordination Branch, Ontario Ministry of Agriculture and Food, Toronto, Ontario. 40 pp.

Muir, D.C., and B.E. Baker. 1976. Detection of triazine herbicides and their degradation products in tile-drain water from fields under intensive corn (maize) production. J. Agric. Food Chem. 24(1): 122–125.

Muir, D.C.G. 1990. Persistence and transformation in water and sediments. In: Environmental chemistry of herbicides. Vol. 2, ed. R. Grover. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc.

Naqvi, S.M., T-S. Leung, and N.Z. Naqvi. 1981. Toxicities of paraquat and metribuzin (Sencor) herbicides to the freshwater copepods, *Eucylops agilis* and *Diaptomus mississippiensis*. Environ. Pollut. (Series A) 26: 275–280.

Nicholls, P.H., A. Walker, and R.J. Baker. 1982. Measurement and simulation of the movement and degradation of atrazine and metribuzin in a fallow soil. Pestic. Sci. 12: 484–494.

OMOE (Ontario Ministry of the Environment). 1984. Water management. Goals, policies and implementation procedures of the Ministry of the Environment. November 1978. Revised May 1984. 70 pp.

OMOE (Ontario Ministry of the Environment). 1987a. Pesticides in Ontario drinking water—1985. August 1987. Ontario Ministry of the Environment, Toronto, Ontario. 37 pp.

OMOE (Ontario Ministry of the Environment). 1987b. Pesticides in Ontario drinking water—1986. November 1987. Ontario Ministry of the Environment, Toronto, Ontario. 104 pp.

O'Neill, H.J., and H.S. Bailey. 1987. 1986 New Brunswick pesticide survey: A survey of three streams draining agricultural areas. IW/L-AR-WQB-87-132. Atlantic Region, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Moncton, New Brunswick. 47 pp.

O'Neill, H.J., T.L. Pollock, H.S. Bailey, P. Milburn, J.E. Richards, and C. Gartley. 1988. New Brunswick subsurface drainage project: A study of water quality effects of intensive agricultural production. Interim report. Project period April 1, 1987, to March 31, 1988. IW/L-AR-WQB-88-141. Atlantic Region, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Moncton, New Brunswick. 66 pp.

Ontario Ministry of Agriculture and Food. 1989. 1988 Guide to weed control. Publication 75. RV-II-88-62M. Ontario Ministry of Agriculture and Food, Queen's Printer for Ontario, Toronto, Ontario. 205 pp.

Pawlak, J.A., J.J. Kells, M. Barrett, and W.F. Meggitt. 1987. Effect of atrazine residue on soybean growth under three tillage systems and various herbicides. Weed Technol. 1(2): 140–144.

Peek, D.C., and A.P. Appleby. 1989. Phytotoxicity, adsorption, and mobility of metribuzin and its ethylthio analog as influenced by soil properties. Weed Sci. 37: 419–423.

Peter, C.J., and J.B. Weber. 1985. Adsorption, mobility and efficacy of metribuzin as influenced by soil properties. Weed Sci. 33(6): 868–873.

Pettygrove, D.R., and D.V. Naylor. 1985. Metribuzin degradation kinetics in an organically amended soil. Weed Sci. 33(2): 267–270.

Ratliff, R.L., and T.F. Peeper. 1987. *Bromus* control in winter wheat (*Triticum aestivum*) with the ethylthio analog of metribuzin. Weed Technol. 1(3): 235–241.

Ratsch, H.C., D.J. Johndro, and J.C. McFarlane. 1986. Growth inhibition and morphological effects of several chemicals in *Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh. Environ. Toxicol. Chem. 5(1): 55–60.

Reiss, R., F. Perron, J. Paré, and R. St-Jean. 1984. Les pesticides en agriculture au Québec en 1982. Environment Canada/Le ministère de l'Environnement du Québec EN40-319/1984F. Ministry of Supply and Services Canada, Ottawa, Ontario. ix + 134 pp.

Richards, R.P., J.W. Kramer, D.B. Baker, and K.A. Krieger. 1987. Pesticides in rainwater in the northeastern United States. Nature (London) 327(6118): 129–131.

Richardson, J.T., R.E. Frans, and R.E. Talbert. 1979. Reactions of *Euglena gracilis* to fluometuron, MSMA, metribuzin and glyphosate. Weed Sci. 27(6): 619–624.

Ripley, B.D., B.S. Clegg, and R. Frank. 1986. Survey of triazine and chloroacetamide herbicides in well water in Ontario, Canada 1985. Proc. 6th Int. Cong. Pest. Chem. (IUPAC), 10–15 August 1986, 5F-07 (abstract).

Roberts, G.C., G.J. Sirons, R. Frank, and H.E. Collins. 1979. Triazine residues in a watershed in southwestern Ontario (1973–75). J. Great Lakes Res. 5(3–4): 246–255.

Roller, N.F. 1979. Survey of pesticide use in Ontario, 1978. Economics Branch, Ontario Ministry of Agriculture and Food, Toronto, Ontario.

Savage, K.E. 1976. Adsorption and mobility of metribuzin in soil. Weed Sci. 24(5): 525–528.

Savage, K.E. 1977. Metribuzin persistence in soil. Weed. Sci. 25(1): 55–59.

Savage, K.E. 1980. Metribuzin persistence on the soil surface. Proc. South. Weed Sci. Soc. 33: 288 (abstract).

Scott, H.D. 1975. Movement of pesticides in the soil water fertilizer system. NTIS PB-281 498. Report for the Office of Water Research and Technology, Water Resources Research Centre, Arkansas University. 101 pp.

Scott, H.D., and R.F. Paetzold. 1978. Effects of soil moisture on the diffusion coefficients and activation energies of tritiated water, chloride and metribuzin. Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 23–27.

Seatech Investigation Services Ltd. 1988. Pesticide retail inventory for Nova Scotia and Prince Edward Island. Report for the Environmental Protection Service, Environment Canada, Dartmouth, Nova Scotia. Unpaginated.

Selim, S.A., S.W. O'Neal, M.A. Ross, and C.A. Lembi, 1989. Bioassay of photosynthetic inhibitors in water and aqueous soil extracts with Eurasian watermilfoil (*Myriophyllum spicatum*). Weed Sci. 37(6): 810–814.

Shanks, G. 1987. Pesticide usage in New Brunswick 1986. Environmental Protection Branch, Municipal Affairs and Environment, Province of New Brunswick, Fredericton, New Brunswick. 31 pp.

Shanks, G. 1988. Pesticide usage in New Brunswick 1987. Environment Protection Branch, Municipal Affairs and Environment, Province of New Brunswick, Fredericton, New Brunswick. 32 pp.

Sharom, M.S., and K.R. Solomon. 1981. Adsorption and desorption of permethrin and other pesticides on glass and plastic materials used in bioassay procedures. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 38: 199-204.

Sharom, M.S., and G.R. Stephenson. 1976. Behaviour and fate of metribuzin in eight Ontario soils. Weed Sci. 24(2): 153-160.

Shaw, H.R., and D.R. Flint. 1971. Stability of Bay 94337 in aqueous systems. Chemagro Report No. 29 143. January 1971. (Unpub. rep. cited in Jarczyk 1972.)

Shaw, D.R., T.F. Peeper, and D.L. Nofziger. 1985. Comparison of chlorophyll fluorescence and fresh weight as herbicide bioassay techniques. Weed Sci. 33(1): 29-33.

Shaw, D.R., T.F. Peeper, and R.L. Westerman. 1986. Persistence of phytotoxicity of metribuzin and its ethylthio analog. Weed Sci. 34 (3): 409-412.

Sheets, T.J., and L.L. Danielson. 19[illegible] Herbicides in soils. In: The nature and fate of chemicals applied to soils, plants and animals. (ARS-20). U.S. Department of Agriculture, Washington, D.C., p. 170. (Cited in Kaufman and Kearney 1970.)

Shihata, I.M., N.R.A. Hassan, and S.A. Regal. 1985. Toxic and pathological effects of some herbicides after oral administration in white rats. Vet. Med. J. 33(2): 253-260.

Smith, A.E. 1982. Herbicides and the soil environment in Canada. Can. J. Soil Sci. 62(3): 433-460.

Smith, A.E. 1985. Persistence of triazine herbicides in Canadian soils. Can. J. Plant Sci. 65: 811-812 (abstract).

Smith, A.E. and B.J. Hayden. 1982. Comparison of the persistence of EPTC, metribuzin, and propanil in Saskatchewan field soils. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 29: 243-247.

Smith, A.E., and A. Walker. 1989. Prediction of the persistence of the triazine herbicides atrazine, cyanazine and metribuzin in Regina heavy clay. Can. J. Soil Sci. 69: 587-595.

Smith, A.E., D.C.G. Muir, and R. Grover. 1982. The triazine herbicides. In: Analysis of pesticides in water, Volume III, ed. A.S.Y. Chan and B.K. Afghan, pp. 213-239. Boca Raton, Florida: CRC Press.

Smith, S., and G.H. Willis. 1985. Movement of pesticides in soil columns as affected by anhydrous ammonia. Environ. Toxicol. Chem. 4: 425-434.

Street, J.E., G. Wehtje, R.H. Walker, and M.G. Patterson. 1987. Effects of adjuvants on behaviour of metribuzin in soil and soybean injury. Weed Sci. 35: 422-426.

Tomaszewski, J., K. Zwierz, Z. Mnich, and C. Jezyna. 1985. Carbohydrate, protein and glycoprotein metabolism by the guinea-pig liver in chronic metribuzin poisoning. Acta Biol. Hung. 36(1): 15-23.

Tomaszewski, J., K. Zwierz, B. Musiatowicz, and C. Jezyna. 1986. Liver histology in chronic metribuzin poisoning of the guinea-pig. Acta Biol. Hung. 37(2): 121-128.

Tooby, T.E., P.A. Hursey, and J.S. Alabaster. 1975. Acute toxicity of 102 pesticides and miscellaneous substances to fish. Chem. Ind. (London). 12: 523-526.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1977. Silviculture and chemicals and protection of water quality. PB 271 923/5. U.S. Environmental Protection Agency, Region X, Seattle, Washington. 224 pp.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1985. Guidance for the reregistration of pesticide products containing metribuzin as the active ingredient. PB86-174216. Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs, Washington, D.C. 152 pp.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1987. Metribuzin. Health advisory. In: Health advisories for 50 pesticides, pp. 587-602. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1988. Metribuzin. Fact sheet number 53. In: U.S. Environmental Protection Agency, Pesticide fact handbook, pp. 531-540. Park Ridge, New Jersey: Noyes Data Corp.

Vega, L.A., L. Substation, and P.L. Chavarria. 1973. Mobility and persistence of atrazine and metribuzin in four soils from Puerto Rico. J. Agric. Univ. P. R. 1973: 379-380.

Wauchope, R.D., and R.A. Leonard. 1980. Maximum pesticide concentration in agricultural runoff: A semiempirical prediction formula. J. Environ. Qual. 9(4): 665-672.

Wauchope, R.D., and K.E. Savage, and E.B. Hollingsworth. 1977. Trifluralin, metribuzin and MSMA in surface water from a Mississippi delta field. Abstr. Weed Sci. Amer. 1977: 60. (Cited in Wauchope and Leonard 1980.)

Weber, J.B. 1980. Ionization of buthidazole, Vel 3510, tebuthiuron, fluiridone, metribuzin and prometryn. Weed Sci. 28(5): 467-474.

Webster, G.R.B., and G.J. Reimer. 1976a. Cold storage degradation of the herbicide metribuzin in field soil samples awaiting analysis. Pestic. Sci. 7: 292-300.

Webster, G.R.B., and G.J. Reimer. 1976b. Field degradation of the herbicide metribuzin and its degradation products in a Manitoba sandy loam soil. Weed Res. 16: 191-196.

Webster, G.R.B., L.P. Sarna, and S.R. Macdonald. 1978. Nonbiological degradation of the herbicide metribuzin in Manitoba soils. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 20: 401-408.

Weed Science Society of America. 1983. Herbicide handbook. 5th edition. Weed Science Society of America, Champaign, Illinois.

Wnuk, M., R. Kelley, G. Breuer, and L. Johnson. 1987. Pesticides in water supplies using surface water sources. NTIS PB88-136916. Iowa Department Natural Resources, Des Moines, Iowa. 43 pp.

Worthing, C.R., and S.B. Walker (eds). 1987. The pesticide manual. A world compendium. 8th edition. British Crop Protection Council, Thornton Heath, U.K. 1081 pp.

Xu, H.H., and K.M. Schurr. 1990. Genotoxicity of 22 pesticides in the microtitration SOS chromotest. Toxic. Assess. 5: 1-14.

Appendix A
Environmental Concentrations of Metribuzin Residues in Water, Sediment, and Biota

Table A-1. Environmental Concentrations of Metribuzin Residues in Water, Sediment, and Biota

Sample	Location	Concentration mean	Range	Number of samples	Year(s)	Reference
Surface water	Hillman Creek drainage, southwestern Ontario, agricultural watershed	—	<0.1–22.0 $\mu g \cdot L^{-1}$	Detected in 16 of 360 samples (4.4%).	1973–1974	Roberts et al. 1979
Surface water	11 agricultural watersheds in southern Ontario	0.02 $\mu g \cdot L^{-1}$	ND*–1.4 $\mu g \cdot L^{-1}$	—	1975–1976	Frank et al. 1982
	11 agricultural watersheds in southern Ontario	0.02 $\mu g \cdot L^{-1}$	ND–1.2 $\mu g \cdot L^{-1}$	—	1976–1977	
Surface water	Mouths of 92 streams mostly in southern Ontario draining into Great Lakes	(only one stream, Ruscom River, had detectable residue at a level of 0.4 $\mu g \cdot L^{-1}$)	—	92	July 1977	Frank et al. 1979
Ground water	2 rural farm wells in southern Ontario, mineral soils	—	ND–42 $\mu g \cdot L^{-1}$ (detection limit 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$) Maximum concentration due to spill in dug well drilled to 33 m in clay soil. Disappearance with time: 25 Nov. 84 — 42 $\mu g \cdot L^{-1}$ 4 Apr. 85 — 2.0 $\mu g \cdot L^{-1}$ 9 July 85 — 1.9 $\mu g \cdot L^{-1}$ 13 Aug. 85 — 0.8 $\mu g \cdot L^{-1}$ 22 Aug. 85 — 1.6 $\mu g \cdot L^{-1}$	Detected in 1 of 91 farms surveyed, while 16 of 91 farms had used the herbicide.	1984	Frank, Ripley, et al. 1987
Surface water	2 agricultural watersheds in northwestern Ohio, Maumee River and Sandusky River	1.53 $\mu g \cdot L^{-1}$	ND–4.9 $\mu g \cdot L^{-1}$	Detected in 34 of 39 samples (87.2%).	1984	Miltner et al. 1988

* ND = not detected

Table A-1. Continued

Sample	Location	Concentration mean	Range	Number of samples	Year(s)	Reference
Surface water	Water samples from water treatment plant influent	0.89 $\mu g \cdot L^{-1}$	ND–3.5 $\mu g \cdot L^{-1}$	Detected on 11 of 17 sampling days.	1984	Miltner et al. 1988
Ground water	Rural farm wells in southern Ontario suspected of contamination	—	ND–187 $\mu g \cdot L^{-1}$ (detection limit 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$)	Detected in 2 of 160 wells suspected of contamination. Both positive results attributed to "spills."	1979–1984	Frank, Clegg, et al. 1987
			Well 1—pumped continuously for 20 d, intermittently thereafter (6-m dug well): Day 5 — 187 $\mu g \cdot L^{-1}$ Day 18 — 182 $\mu g \cdot L^{-1}$ Day 18 — 0.9 $\mu g \cdot L^{-1}$			
			Well 2—unspecified pumping schedule (5-m dug well): Day 95 — 59 $\mu g \cdot L^{-1}$ Day 136 — 17 $\mu g \cdot L^{-1}$ Day 230 — 13 $\mu g \cdot L^{-1}$ Day 291 — 2.7 $\mu g \cdot L^{-1}$			
Suspended solids	Mouths of 12 southern Ontario streams flowing into the Great Lakes	ND (<0.05 $\mu g \cdot g^{-1}$)	—	45	1974–1976	Frank et al. 1979
Fish (*Ictalurus nubulosus*, *Dorosoma cepedianum*, *Pomoxis nigromaculatis*)	Hillman Creek drainage, southwestern Ontario, agricultural watershed	ND (detection limit not given)	—	33	1974	Roberts et al. 1979

Table A-1. Continued

Sample	Location	Concentration mean	Range	Number of samples	Year(s)	Reference
Surface water	Public drinking water supplies from surface water sources in Iowa, sampled during spring runoff.	0.29 $\mu g \cdot L^{-1}$ in treated water 0.89 $\mu g \cdot L^{-1}$ in untreated water	0.14–0.45 $\mu g \cdot L^{-1}$	Detected in 4 of 33 treated water samples and 1 of 15 untreated samples.	1986	Wnuk et al. 1987
Surface water	Lake in an agricultural watershed along the Kansas-Nebraska border	0.33 $\mu g \cdot L^{-1}$	—	Detected in 1 of 7 samples.	1985	Arruda et al. 1988
Surface water	Southwestern Ontario, mouths of the Grand, Saugeen, and Thames rivers	1.6 $\mu g \cdot L^{-1}$, 1981 0.3 $\mu g \cdot L^{-1}$, 1982 1.1 $\mu g \cdot L^{-1}$, 1985	—	Detected in 6 of 440 samples.	1981–1985	Frank and Logan 1988

Appendix B

Summary of Metribuzin Persistence Studies in Soil

Table B-1. Summary of Metribuzin Persistence Studies in Soil

Location/soil type (% organic matter; pH; moisture content)	Application rate	Soil depths measured	Residues (days after treatment)	Results and comments	Reference
FIELD STUDIES					
Germany (Carbon — 2.1% Clay — 12.3% Silt — 17.6% pH — 7.0)	1.05 kg·ha $^{-1}$	0–5 cm	0.05 μg·L $^{-1}$ (90 days)	Uncropped fields, rainfall 427 mm. Half-life approximately 40 d.	Jarczyk 1972.
Colorado, U.S.A. Bay farm clay soil (Sand — 32% Silt — 27% Clay — 41% O.M. — 1.6% pH — 7.6%)	2.24 kg·ha $^{-1}$ 1.12 kg·ha $^{-1}$	0–5 cm 0–5 cm	— —	Half-life = 43 days. Half-life = 44 days.	Hyzak and Zimdahl 1974.
Fayetteville, Arkansas Captina silt loam, under maximum leaching conditions (see text)	45.6 kg·ha $^{-1}$	0–121 cm	—	Half-life = 7.88 days on plot with vegetation cover (lower rate attributed to lower surface temperature due to vegetation shading).	Scott 1975.
	45.6 kg·ha $^{-1}$	0–121 cm	—	Half-life = 5.13 days on plot without vegetation cover. (Metribuzin detected to a depth of 61 cm, however, most concentrated in top 23 cm. Persistence greatly influenced by microbial degradation.)	
Ontario Guelph loam (Sand — 24.1% Silt — 53% Clay — 23% O.M. — 5.7% pH — 7.2)	0–1.2 kg·ha $^{-1}$	0–8 cm	—	Phytotoxicity half-life approximately 3 months as measured in cucumber bioassay. Half-life values increased with increasing application rates. Leaching of phytotoxic residues to the 8–16 cm depth occurred after 3 weeks at 1.12 kg·ha $^{-1}$.	Sharom and Stephenson 1976.

Table B-1. Continued

Location/soil type (% organic matter; pH; moisture content)	Application rate	Soil depths measured	Residues (days after treatment)	Results and comments	Reference
Wellesbourne, UK Sandy loam (Clay — 18% O.M. — 2% pH — 7)	2.0 kg·ha $^{-1}$	0–7.5 cm	5% (128 d)	Half-life approximately 40 d.	Walker 1978.
Fayetteville, Arkansas Taloka silt loam (Sand — 23.4% Silt — 67.5% Clay — 9.1% O.M. — 1.1% pH — 5.2%)	0.3 μg·g $^{-1}$ (initial concentration)	Sample buried at 10–20 cm depth	ND at end of summer from tests initiated in October or May	Half-life approximately 28 weeks in winter and 3 weeks in summer employing a buried bottle technique, which prevented leaching.	Bouchard et al. 1982.
England Fallow, coarse sandy loam (O.M. — 1.2% Clay — 70% pH — 7.0)	2.0 kg·ha $^{-1}$	0–15 cm	89 ± 4.9% (3 d) 66 ± 4.7% (14 d) 52 ± 2.6% (27 d) 31 ± 2.1% (57 d) 21 ± 1.5% (83 d) 7 ± 0.7% (111 d)	Half-life approximately 4 weeks. Highest concentration of residues found at the 2–3 cm depth. Little leaching beyond 10 cm depth.	Nicholls et al. 1982.
Saskatchewan Regina heavy clay (O.M. — 4.2% Clay — 70% Silt — 25% Sand — 5%)	1.0 kg·ha $^{-1}$	0–10 cm	71 ± 11% (8 d) 49 ± 3% (40 d) 40 ± 2% (64 d) 31 ± 2% (106 d)	Half-life approximately 60 d (dry conditions). No leaching below 10 cm.	Smith and Walker 1989.
Prince Edward Island Loam to fine sandy loam (pH — 5.4 to 6.2 O.M. — 2.2 to 2.6% Sand — 49.3 to 55.0% Silt — 30.0 to 36.9% Clay — 13.8 to 17.2%)	0.5, 1.0, and 1.5 kg·ha $^{-1}$	0–10 cm	—	Half-life estimates averaged over rates applied: 39 days in 1977, 32 days in 1978, and 30 days in 1979.	Ivany et al. 1983.

Table B-1. Continued

Location/soil type (% organic matter; pH; moisture content)	Application rate	Soil depths measured	Residues (days after treatment)	Results and comments	Reference
East Lansing, Michigan Hillside sandy loam (O.M. — 1.5% Sand — 53% Silt — 22% Clay — 25%)	1.12 kg·ha^{-1}	0–5 cm 5–10 cm 10–20 cm	—	Soil collected from field plots 15 to 150 d after preemergence application in each of 2 years. Half-life (d) at pH 4.6/5.6/6.7: 21/20/18 34/26/19 62/46/37	Ladlie et al. 1976c.
Saskatchewan field plots Sandy loam	1 kg·ha^{-1}	0–5 cm	1979 < 2% after 154 d 1980 < 2% after 154 d 1981 < 6% ± 1% after 154 d	During 1979 and 1980 no metribuzin leached to the 5–10 cm depth. In 1981 5% leached to this depth in the sandy and clay loam and 15% in the heavy clay soil.	Smith and Hayden 1982.
Heavy clay	1 kg·ha^{-1}	0–5 cm	1979 2% after 154 d 1980 11% ± 5% after 154 d 1981 18% ± 8% after 154 d		
Clay loam	1 kg·ha^{-1}	0–5 cm	1979 < 2% after 154 d 1980 < 15% ± 10% after 154 d 1981 < 20% ± 1% after 154 d		
Delta Junction, Alaska Volkmer and Beales silt loam	0.3, 0.6, and 1.3 kg·ha^{-1}		Percent metribuzin remaining: 83% after 1 d 12% after 89 d 13% after 311 d 9% after 392 d 9% after 692 d 2% after 1057 d	Little degradation or loss of metribuzin occurs over the winter months when the soil is frozen; growing season degradation rate equals that seen in southern Canada.	Conn and Cameron 1988.

Table B-1. Continued

Location/soil type (% organic matter; pH; moisture content)	Application rate	Soil depths measured	Residues (days after treatment)	Results and comments	Reference
GREENHOUSE EXPERIMENTS					
4 Puerto Rican soils (Sand — 33.4%-46.4% Silt — 18%-31% Clay — 27.6%-40.6% Organics — 2.7%-3.6% pH — 6.6-7.4)	2 $\mu g \cdot g^{-1}$	—	0.5%-5.0% (45 d)	Reference sparse on detail.	Vega et al. 1973.
Sharkey clay soil (Sand — 4% Clay — 71% O.M. — 4.2% pH — 5.5 Moisture content— 0.33 bar)	1.0 $\mu g \cdot g^{-1}$ (initial concentration)	0-10 cm	0.04 $\mu g \cdot g^{-1}$ (180 d)	Half-life = 17 days under greenhouse conditions and temperature range 23°C-38°C.	Savage 1977.
Bosket sandy loam (Sand — 22% Clay — 26% O.M. — 1.3% pH — 6.8 Moisture content— 0.33 bar)	1.0 $\mu g \cdot g^{-1}$ (initial concentration)	0-10 cm	0.06 $\mu g \cdot g^{-1}$ (180 d)	Half-life = 25 days under greenhouse conditions and temperature range 23°C-38°C	
LABORATORY STUDIES					
San Luis sandy Loam (Sand — 69% Silt — 11% Clay — 20% O.M. — 1.6% pH — 7.6 moisture—field capacity)	10 $\mu g \cdot g^{-1}$ (initial concentration)	—	—	Laboratory incubation study; half-life = 377 d at 5°C = 46 d at 20°C = 16 d at 35°C	Hyzak and Zimdahl 1974.
Sassafras sandy loam (Sand — 56% Silt — 32% Clay — 12% O.M. — 3.04% pH — 5.7% moisture = 60% of field capacity)	10 $\mu g \cdot g^{-1}$	—	55% (6 d) 10% (42 d)	Soil incubation study at 28°C in the dark.	Lay and Ilnicki 1974.

Table B-1. Continued

Location/soil type (% organic matter; pH; moisture content)	Application rate	Soil depths measured	Residues (days after treatment)	Results and comments	Reference
Regina heavy clay (Sand — 5% Silt — 25% Clay — 70% O.M. — 4.2% pH — 7.7)	2.0 $\mu g \cdot g^{-1}$	—		Laboratory incubation study; half-life at 34% moisture (85% field capacity) = 22 d at 30°C = 32 d at 25°C = 34 d at 20°C = 62 d at 15°C = 94 d at 10°C = 193 d at 5°C half-life at 25°C = 28 d at 40% moisture = 32 d at 34% moisture = 63 d at 26% moisture = 112 d at 20% moisture = >300 d at 8% moisture	Smith and Walker 1989.
Manitoba (4 Manitoba soils, all sterilized)	initial concentration			Laboratory incubation study at 15°C. Half-life values as follows for sterilized conditions:	Webster et al. 1978.
— Red River clay (Clay — 50.3% O.M. — 8.6%)	1.8 $\mu g \cdot g^{-1}$ 18 $\mu g \cdot g^{-1}$	—	—	101 d 108 d	
— Clay loam (Clay — 30.5% O.M. — 4.7%)	1.8 $\mu g \cdot g^{-1}$ 18 $\mu g \cdot g^{-1}$	—	—	348 d 423 d	
— Very fine sandy loam (Clay — 11.3% O.M. — 3.5%)	1.8 $\mu g \cdot g^{-1}$ 18 $\mu g \cdot g^{-1}$	—	—	93 d 187 d	
— Sandy loam (Clay — 10.5% O.M. — 2.4%)	1.8 $\mu g \cdot g^{-1}$ 18 $\mu g \cdot g^{-1}$	—	—	115 d 124 d	

Table B-1. Continued

Location/soil type (% organic matter; pH; moisture content)	Application rate	Soil depths measured	Residues (days after treatment)	Results and comments	Reference
Idaho Portneuf silt loam (pH — 6.8 O.M. — 3%)	2.0 $\mu g \cdot g^{-1}$ (initial concentration)	—	—	Laboratory incubation study. Half-life = 21 d at 25°C.	Pettygrove and Naylor 1985.
	10 $\mu g \cdot g^{-1}$ (initial concentration)	—	—	Laboratory incubation study. Half-life = 29 d at 25°C.	
Ontario Embro silt loam (Sand — 10.6% Silt — 65.8% Clay — 23.6% O.M. — 7.0% pH — 6.4)	—	—	—	Laboratory incubation study. Half-life = 2.5 months at 27°C.	Sharom and Stephenson 1976.
Ontario Bradford muck (O.M. — 62.8% pH — 5.9)	—	—	—	Laboratory incubation study. Half-life = 4 months at 27°C.	Sharom and Stephenson 1976.
Silt loam soil (O.M. — 0.8% pH — 4.9–6.9, adjusted by lime)	0–1 $kg \cdot ha^{-1}$	—	—	Phytotoxicity half-life at 35°C = 8 days as measured by intact-plant chlorophyll fluorescence bioassay techniques. Soil pH had no significant influence on activity or persistence.	Shaw et al. 1986.
Mississippi, U.S.A. Mississippi delta soil Silty clay loam incubated in dark	1.0 $mg \cdot kg^{-1}$	0–10 cm 35–80 cm 125–150 cm	—	Of initial application percentage remaining after 91 d: 4% 15.8% 20.4%	Moorman and Harper 1989.

Table B-1. Continued

Location/soil type (% organic matter; pH; moisture content)	Application rate	Soil depths measured	Residues (days after treatment)	Results and comments	Reference
SOIL COLUMN LEACHING TESTS					
Loamy sand (pH — 6.0 Clay — 4.0% O.M. — 1.3%)	2.14 $\mu g \cdot g^{-1}$	0–100 cm	31% recovered in column, 54% in effluent, after 8 wetting events.	In these experiments water was added to 1-m columns in 3-cm units called "wetting events." Wetting schedule included 1 to 128 wetting events.	LaFleur 1980a.
Sandy loam (pH — 6.1 Clay — 11% O.M. — 2.0%)	2.14 $\mu g \cdot g^{-1}$	0–100 cm	69% recovered in column, 14% in effluent, after 8 wetting events.		

Appendix C
Acute Toxicity of Metribuzin to Aquatic Organisms

Table C-1. Acute Toxicity of Metribuzin to Aquatic Organisms

Species	Test conditions	Temp. (°C)	pH	Hardness (mg $CaCO_3$/L)	Formulation (% active)	LC_{50}/EC_{50} (mg·L^{-1})	Reference
Copepods (freshwater) (91% *Diaptomus mississippiensis*; 9% *Eucyclops agilis*)	static, aerated, unmeasured	18°C–21°C	7.0–6.4	—	—	24-h LC_{50} = 205 48-h LC_{50} = 150	Naqvi et al. 1981.
Daphnia magna first instar	static	18	7.4	40	90	48-h EC_{50} > 100	Mayer and Ellersieck 1986.
Fish (freshwater) rainbow trout (*Salmo gairdneri*)	static	12	7.3	40	90	96-h LC_{50} = 76 96-h LC_{50} = 42 (confidence interval = 33 to 54)	Worthing and Walker 1987. Mayer and Ellersieck 1986.
Fish (freshwater) bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*)	—	—	—	—	—	96-h LC_{50} = 76	U.S. EPA 1988.
Fish (freshwater) harlequin fish (*Resbora heteromorpha*)	flow-through unmeasured	20°C	8.1	20 mg·L^{-1}	70%	96-h LC_{50} = 140	Tooby et al. 1975.
Fish (freshwater) channel catfish (*Ictalurus punctatus*)	static, 0.22 g fish static, 0.92 g fish	22 22	7.4 7.5	40 42	90 90	96-h LC_{50} < 100 96-h LC_{50} > 100	Mayer and Ellersieck 1986.
Aquatic plants Egeria (*Egeria densa*) Elodea (*Elodea canadensis*)	static, unmeasured (3–4 week exposures). Growth inhibition IC_{50} and IC_1 from linear regression analysis. LOEC represents concentration where inhibition was significantly different from control value (P = 0.05); the authors have reservations about their linear regression analysis.	20°C–30°C	—	—	—	IC_{50} = 0.002 LOEC = 0.100 IC_{50} = 0.078 LOEC = 0.100	Forney and Davis 1981.

Table C-1. Continued

Species	Test conditions	Temp. (°C)	pH	Hardness (mg $CaCO_3$/L)	Formulation (% active)	LC_{50}/EC_{50} (mg·L $^{-1}$)	Reference
Watermilfoil (*Myriophyllus* sp.)	as above	20°C-30°C	—	—	—	IC_{50} = 0.064 LOEC = 0.032	Forney and Davis 1981.
Duckweed (*Lemna perusilla*)						IC_{50} = 0.016 LOEC = 0.010	
Aquatic and soil algae: *Schizothrix calcicola*, *Anabaena* sp., *Chlorella vulgaris*, *Chlamydomonas* sp., *Chlorococcum* sp.	static, unmeasured, 6 d of growth, *S. calcicola* grown in soil, others in turbulent culture, turbidimetric colourimetry compared to control, LOEC as above					LOEC (each species): 0.05 mg·L $^{-1}$ 0.05 mg·L $^{-1}$ 0.05 mg·L $^{-1}$ 0.05 mg·L $^{-1}$ 0.05 mg·L $^{-1}$	Arvik et al. 1973.

Environnement Canada
Conservation et Protection

Environment Canada
Conservation and Protection

Recommandations sur la qualité de l'eau pour la métribuzine au Canada

B.D. Pauli, R.A. Kent et M.P. Wong

ÉTUDE N° 179, SÉRIE SCIENTIFIQUE

DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX
OTTAWA, ONTARIO, 1990

(Available in English on request)

Imprimé sur de papier à base de matériels récupérés

Publié avec l'autorisation
du ministre de l'Environnement

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1990
N° de cat. En 37-502/179F
ISBN 0-662-96528-8

Table des matières

Page

RÉSUMÉ v

ABSTRACT v

SOURCES, PRÉSENCE DANS LE MILIEU ET PROPRIÉTÉS 1
Utilisation et production 1
Propriétés physiques et chimiques 2
Mode d'action 3
Méthode d'analyse 3
Métribuzine dans le milieu 4
Concentrations dans l'eau, les sédiments et le biote 7
Évolution, persistance et dégradation 9
Sol 9
Eau et sédiments 15

ANALYSE 16
Sources d'approvisionnement en eau potable 16
Recommandation 16
Concentrations dans l'eau potable 16
Élimination par traitement de l'eau 17
Organismes aquatiques d'eau douce 17
Bioaccumulation 17
Toxicité pour les organismes aquatiques 17
Recommandation 19
Lacunes des données 19
Utilisation de l'eau en agriculture 20
Abreuvement du bétail 20
Toxicité pour le bétail et le biote associé 20
Toxicité aiguë et chronique 20
Carcinogénicité, tératogénicité et génotoxicité 22
Recommandation 22
Irrigation 22
Recommandation 23
Qualité des eaux pour les loisirs et l'esthétique 23
Recommandation 23
Eau utilisée à des fins industrielles 23
Recommandation 23

SOMMAIRE 23

REMERCIEMENTS 23

RÉFÉRENCES 23

ANNEXE A Concentrations de la métribuzine dans l'eau, les sédiments et le biote 29

ANNEXE B Sommaire des études de persistance de la métribuzine dans le sol 35

ANNEXE C Toxicité aiguë de la métribuzine pour les organismes aquatiques 45

Tableaux

Page

1. Propriétés physiques et chimiques de la métribuzine 2
2. Résidus de métribuzine dans l'eau de ruissellement des terres agricoles .. 5
3. Résumé de la dégradation de la métribuzine dans le sol, les sédiments et l'eau 10
4. Toxicité aiguë et chronique de la métribuzine pour les mammifères et les oiseaux 20
5. Recommandations sur la qualité de l'eau pour la métribuzine 23

Illustration

1. Structure de la formule de la métribuzine 1

Résumé

On a examiné les documents portant sur l'utilisation l'introduction dans l'environnement, l'evolution et le comportement dans le milieu et la toxicité de la métribuzine, un herbicide de la famille des triazines. On a examiné aussi les questions suivantes : la présence de la métribuzine dans l'approvisionnement en eau potable, ses effets sur les organismes aquatiques d'eau douce et sur l'utilisation de l'eau dans l'industrie et dans l'agriculture ainsi que sur la qualité de l'eau pour les loisirs et l'esthétique. Grace aux renseignements résumés dans ce rapport, des recommandations sont formulées relativement à la métribuzine afin d'assurer la protection de l'eau pour les différentes utilisations mentionnées.

Abstract

A review of the literature concerning the uses, sources to the environment, environmental fate and behaviour, and toxicity of the triazine herbicide metribuzin and its effects on raw drinking water supply, freshwater aquatic life, agricultural water uses, recreational water quality and aesthetics, and industrial water supplies were examined, From the information summarized in this report, guidelines for metribuzin were formulated for the protection of these specific water uses.

Recommandations sur la qualité de l'eau pour la métribuzine au Canada

B.D. Pauli, R.A. Kent, et M.P. Wong

SOURCES, PRÉSENCE DANS LE MILIEU ET PROPRIÉTÉS

Utilisation et production

Métribuzine est le nom usuel de l'herbicide triazine 4-amino-6-*tert*-butyl-3-méthylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-one (IUPAC) ou 4-amino-6-(1,1-diméthyl)-3-(méthylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-one (CAS). La structure de la formule pour la métribuzine est illustrée à la figure 1. Ce composé est enregistré sous le numéro 21087-64-9 au Chemical Abstract Service (CAS). Parmi les noms de commerce qu'on lui attribue, il y a : Sencor, Lexone, Sencor Srayule et métribuzine.

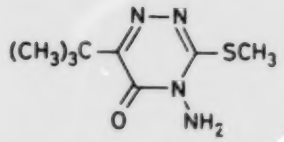

Figure 1. Structure de la formule de la métribuzine.

La métribuzine fait partie de la famille d'herbicides de la triazine, qu'on appelle officiellement les triazinones (Hatzios et Penner, 1988). Il s'agit d'un herbicide qui est efficace contre les mauvaises herbes latifoliées et graminées et qui est appliqué à la protection de différentes cultures dont celle de la pomme de terre, la culture établie de luzerne, l'orge, le grain de sorghum, la culture établie d'asperge, la culture de la tomate, du soya, du colza, des agrumes, du maïs, de la carotte, de la lentille, du haricot sec ainsi que des cultures établies de céréales et de pois et certaines graminées de parcours et de pâturage (Diawara et Banks, 1990; Ontario Ministry of Agriculture and Food, 1989; Hatzios et Penner, 1988; Worthing et Walker, 1988; Weed Science Society of America, 1983; Smith et coll., 1982). Aux États-Unis, 94 % de la métribuzine appliquée sert à la protection du soya alors qu'environ 1.8 %, 1.5 % et 1.2 % servent à la protection de la pomme de terre, du blé et de la canne à sucre, respectivement (U.S. EPA, 1985). L'application présente de métribuzine ventilée par culture à l'échelle du Canada n'est pas disponible.

La métribuzine a été mise au point par la société Bayer en 1966 (Hatzios et Penner, 1988). Elle a été introduite en 1969 et testée sur le terrain et commercialisée par Mobay Chemical Corporation et E.I. duPont de Nemours aux États-Unis et au Canada (Weed Science Society of America, 1983). Cet herbicide a été homologué au Canada en 1971 à la demande de la société Chemagro, une division de Baychem Corporation (Agriculture Canada, 1989). La métribuzine participe également à la synthèse de l'isométhiozine, un pro-herbicide facilement hydrolisé en métribuzine, qui a des propriétés phytotoxiques, lorsqu'il pénètre dans les tissus de plantes susceptibles (Hatzios et Penner, 1988). Un analogue éthylthiode la métribuzine (éthyl-métribuzine ou SMY1500) a été mis au point récemment; il sert au désherbage dans les cultures de blé d'hiver (Peek et Appleby, 1989). Cet analogue porte le numéro de registre CAS 64529-56-2 et il a pour formule, selon la nomenclature de la CAS, 4-amino-6-(1,1-diméthyléthyl)-3-(éthylthio)-1,2,4-triazine-5(4H)-one (Ratliff et Peeper, 1987); le nom vernaculaire proposé est éthiozine (Fedtke et Schmidt, 1988). Ce composé a été mis au point à cause du spectre d'action relativement étroit de la métribuzine avec les cultures de blé d'hiver et à cause de restrictions dans son utilisation attribuables à des facteurs associés à certains stades de développement du blé, à la tolérance variétale et à des facteurs édaphiques et écologiques (Peek et Appleby, 1989).

La métribuzine est formulée en poudre mouillable et elle est appliquée avant la plantation, avant ou après l'émergence. Le taux d'application varie entre 0.25 et 4 $kg \cdot ha^{-1}$ sur les cultures (Smith et coll., 1982) alors qu'aux États-Unis, il est de 6.0 à 8.0 $kg \cdot ha^{-1}$ sur les emprises des voies ferrées (U.S. EPA, 1988).

Avec les cultures, le taux d'application peut changer selon la texture du sol (Peek et Appleby, 1989). On peut incorporer la métribuzine dans le sol, l'appliquer en surface du sol ou l'appliquer sur les feuilles. Cet herbicide peut être épandu à la volée ou par traitement localisé (rangée) au moyen d'équipement de terrain; aux États-Unis, il peut être appliqué aussi par pulvérisation aérienne ou par épandage par aspersion (U.S. EPA, 1985). La métribuzine est également disponible sous forme de concentré fluidifiable ou dans une formulation fluidifiable sèche.

Lors d'une application post-émergence, les plantes assimilent une quantité mineure de métribuzine par le feuillage, mais la pénétration se fait principalement par les racines. La tolérance des plantes et la sélectivité de l'herbicide dépendent de la façon dont le produit est neutralisé par les espèces résistantes (Ontario Ministry of Agriculture and Food, 1988). Il peut exister une certaine synergie entre la métribuzine et des résidus d'herbicides appliqués antérieurement (p. ex., l'atrazine) ou encore, la métribuzine peut être appliquée en mélanges dans le réservoir avec d'autres herbicides, ce qui a pour effet d'accroître sa phytotoxicité (Pawlak et coll., 1987; Friesen et Wall, 1986; Ladlie et coll., 1977a, 1977b).

En Ontario, la métribuzine est un herbicide de plus en plus utilisé; en effet, en 1978, près de 60 tonnes métriques (t) de métribuzine ont été appliquées aux grandes cultures, aux cultures des fruits et des légumes et sur les emprises des routes; la consommation passait à plus de 200 t en 1983 et à plus de 258 t en 1988 (Roller, 1979; McGee, 1984; Moxley, 1989). Dans l'Île-du-Prince-Édouard, les ventes de métribuzine sous forme de matière active (ma) ont atteint 4320 kg en 1986. La même année en Nouvelle-Écosse, 370 kg ma étaient vendus (Seatech Investigation Services Ltd., 1988). Au Nouveau-Brunswick, 2537 kg de métribuzine étaient vendus en 1987 (Shanks, 1988), à comparer à 2461 kg en 1986 (Shanks,1987). Il n'a pas été possible de retracer des données précises sur l'utilisation de la métribuzine au Québec; cependant, Riess et coll. (1984) signalent que les ventes d'herbicides de la classe des triazines et triazoles, ce qui comprend la métribuzine, ont dépassé 577 t au Québec en 1982.

Les données d'importation de métribuzine au Canada (1986 et 1987) n'étaient pas disponibles étant donné que Statistique Canada n'avait pas de rubrique particulière pour ce produit durant ces années-là.

Propriétés physiques et chimiques

La métribuzine est une *as*-triazine (triazine asymétrique) à cause de l'orientation asymétrique des atomes d'hydrogène dans l'anneau triazinique.

Le tableau 1 donne un aperçu des propriétés physiques et chimiques de la métribuzine. Cette substance est sous forme solide à température et pression normales; elle est caractérisée par une faible pression de vapeur et un coefficient de partage octanol/eau bas ainsi que par sa forte solubilité dans l'eau (1200 $mg \cdot L^{-1}$ à 20 °C; Worthing et Walker, 1987). Il s'agit d'un composé hétérocyclique, soit une molécule organique basique qui, en solution aqueuse acide, s'ionise par protonation et forme des produits cationiques; cependant, à des pH normaux des sols, ce composé doit exister seulement sous sa forme moléculaire (Weber, 1980). Comme composé parent, la métribuzine peut se décomposer en trois métabolites différents : DA (métribuzine désaminée, pK_a = 7.3), DK (dicétométribuzine, pK_a = 10.0) et DADK (dicétométribuzine désaminée, pK_a = 8.3) (Hatzios et

Tableau 1. Propriétés physiques et chimiques de la métribuzine

Formule chimique	$C_8H_{14}N_4OS$
État physique	solide cristallin[1]
Couleur	incolore[1]
Poids moléculaire	214.3[1]
Densité	1.28[2]
Point de fusion	125.5 °C–126.5 °C[1]
Point d'ébullition	non déterminé
Pression partielle (20 °C)	< 1.3 mPa[1]
Solubilité dans l'eau (20 °C)	1200 $mg \cdot L^{-1}$[1]
	1220 $mg \cdot L^{-1}$[2]
Solubilité dans les solvants (20 °C):	
acétone	820 $g \cdot kg^{-1}$[1]
benzène	220 $g \cdot kg^{-1}$[1]
chloroforme	850 $g \cdot kg^{-1}$[1]
éthanol	190 $g \cdot kg^{-1}$[1]
hexane	2 $g \cdot kg^{-1}$[1]
toluène	120 $g \cdot kg^{-1}$[1]
cyclohexanone	1000 $g \cdot kg^{-1}$[1]
K_{ow} (évalué)	(log P_{ow}) 1.87[3]

[1] Worthing et Walker (1987)
[2] Weed Science Society of America (1983)
[3] Banerjee et coll. (1980)

Penner, 1988). La formule de nomenclature CAS pour DA est 6-(1,1-diméthyléthyl)-3-(méthyléthyl) -3-(méthylthio)-1,2,4-triazin-5-(4H)-one; pour DK, 4-amino-6(1,1-diméthyléthyl-1,2,4-triazin-3,5-(2H, 4H)-dione; et pour DADK, 6-(1,1-diméthyléthyl)-1,2,4-triazin-3,5-(2H, 4H)-dione (Albro et coll. 1984). Le numéro de registre CAS du DK est 56507-37-0, celui du DA est 35045-02-4 et celui du DADK est 52236-30-3. Le métabolite DK est formé par déméthylthiolation hydrolitique du composé parent; lui-même peut être désaminé pour former le DADK, un métabolite final qui n'est pas phytotoxique (Hatzios et Penner, 1988).

Par titrage spectrophotométrique, Weber (1980) calcule que le pK_a de la métribuzine est de 1.1 et Albro et coll. (1984) calculent qu'il est de 1.0; par titrage potentiométrique, il est de 7.1 (Albro et coll., 1984). Albro et coll. (1984) parviennent à la conclusion que le titrage spectrophotométrique ne permet pas de détecter une altération structurelle (monomérisation) qui se produit à pH 7.1 et que le pK_a de 1.0 déterminé par spectrophotométrie est peut-être obtenu par suite d'une décomposition catalysée en milieu acide de la métribuzine plutôt que de correspondre strictement à la protonation du groupement aminé. Le pK_a déterminé selon des méthodes potentiométriques ne correspondrait pas simplement à la protonation du groupement aminé. Dans une étude parue en 1988, Hatzios et Penner ont indiqué les deux pK_a, mais ils ont inscrit la valeur de 1.0 dans leur tableau des propriétés physiques et chimiques de la métribuzine. Peek et Appleby (1989) inscrivent un pK_a de 7.3 pour la métribuzine, mais ils n'indiquent pas comment ils sont parvenus à cette valeur.

Au Canada, la métribuzine est disponible en qualité technique (90 % ma) chez Chemagro Ltd. et en formulation commerciale de poudre mouillable contenant 50 % ma (Sencor 50 chez Chemagro et Lexone chez duPont) ou 75 % ma (Sencor 75 % WP chez Chemagro), en formulation sèche fluidifiable de granules mouillables à 75 % (Lexone DF et Sencor 75DF), sous forme de granules solubles à 50 % (Sencor 50), sous forme d'une suspension fluidifiable contenant 42.1 % (480 $g \cdot L^{-1}$ de métribuzine (Lexone L de duPont) ou contenant 500 $g \cdot L^{-1}$ de métribuzine (Sencor 500F chez Chemagro) (Agriculture Canada, 1989). La société Mobay a également mis sur le marché une formulation granulaire dispersable dans l'eau à 75 % qui est appelée Sencor Sprayule (Hatzios et Penner, 1988). Un certain nombre d'adjuvants a été testé avec le produit technique afin d'obtenir une formulation à phytotoxicité réduite pour les cultures sans perte d'efficacité contre les mauvaises herbes (Street et coll., 1987).

Mode d'action

La métribuzine agit par inhibition de la phytosynthèse (Fedtke, 1972; Machado et coll., 1978; Selim et coll., 1989). Büchel (1972) et Draber et coll. (1974) rapportent que la métribuzine bloque une étape critique de la réaction de Hill dans le cycle de la photosynthèse. Klepper (1975) a émis l'hypothèse à l'effet que la métribuzine peut avoir un mode d'action secondaire, soit l'inhibition de la réduction des nitrites dans les cellules végétales. Fedtke (1979) s'est dit d'avis que l'interférence dans le métabolisme de l'azote ne constitue pas un mode d'action de la métribuzine; par ailleurs, il a fait remarquer que l'inhibition de la photosynthèse a son site moléculaire entre l'accepteur primaire et l'accepteur secondaire d'électrons du Phytosystème II. McEwen et Stephenson (1979) ont également rapporté que la métribuzine inhibe le système de transport des électrons du cycle de la photosynthèse.

Après application aux sols, la métribuzine est absorbée par les racines, est transportée par translocation dans le xylème jusque dans les parties distales des plantes où elle se concentre dans la tige et les feuilles. La métribuzine peut également être absorbée à travers le cuticule foliaire à la suite d'une application post-émergence. Les plantes traitées sont soumises à un stress par pénurie d'hydrates de carbone qui est associée au ralentissement du transport des électrons dans le cycle de la photosynthèse. Le ralentissement de l'assimilation du CO_2 et de la synthèse des hydrates de carbone conduit à l'épuisement des réserves alimentaires des plantes puisque les mécanismes consommateurs d'énergie continuent de s'exercer (Hatzios et Penner, 1988). Fedtke (1979) rapporte que la réaction des plantes de soya tolérantes à la métribuzine en concentration sublétale est semblable à la réaction obtenue par une exposition à la lumière à faible intensité; les réactions observées indiquent qu'il se produit une adaptation à l'obscurité qui est principalement associée à la fixation ralentie de CO_2. La tolérance à la métribuzine est également attribuée à la détoxification rapide du composé parent par les espèces cultivées résistantes (Mangeot et coll., 1979).

Méthodes d'analyse

Pour analyser la métribuzine dans l'eau et les sédiments, il y a la chromatographie à double tube

capillaire en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme alcaline d'azote-phosphore (seuil de détection de 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$) (Richards et coll., 1987) ainsi que la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) (seuil de détection de 5 $\mu g \cdot L^{-1}$) (Brown et coll., 1984). L'analyse normale de la métribuzine par CG est décrite dans la méthode 633 de l'EPA des États-Unis; elle est fondée notamment sur l'extraction par solvant au chlorure de méthylène et l'utilisation d'un détecteur thermoionique à pastille (seuil de détection de 0.46 $\mu g \cdot L^{-1}$ pour la métribuzine dans des échantillons d'eau) (U.S. EPA, 1987). Un détecteur CLG à conductibilité électrolytique a été appliqué à l'analyse d'échantillons d'eau contenant de la métribuzine (Frank et Logan, 1988). D'autres méthodes de mesure de la métribuzine et de ses métabolites dans les tissus végétaux ou les échantillons de sol ou d'eau sont décrites sommairement par Hatzios et Penner (1988) et par la Weed Science Society of America (1983). Shaw et coll. (1985) ont utilisé un bioessai à la chlorophylle phosphorescente pour étudier les résidus de métribuzine dans le sol. Récemment, Selim et coll. (1989) ont utilisé un bioessai qui mesure la variation d'inhibition de l'oxygène dans le millefeuille aquatique eurasien (*Myriophyllum spicatum*) pour détecter une concentration de métribuzine de 10^{-7} M ($\approx$ 11 $\mu g \cdot L^{-1}$) dans un medium de culture et dans l'eau brute du lac.

Métribuzine dans le milieu

Comme la métribuzine est exclusivement utilisée comme herbicide, sa pénétration dans le milieu peut résulter de son utilisation à cette fin ou d'une utilisation impropre (un déversement, par exemple). Il pourrait y avoir pénétration de la métribuzine dans les eaux de surface par suite d'un déversement accidentel ou d'une application directe sur des cours d'eau, par suite d'une dérive du nuage de pulvérisation ou des vapeurs, des précipitations ou encore du ruissellement ou du transport souterrain à partir de terres qui avaient été traitées. En général, les pertes de triazines appliquées au sol, notamment la métribuzine, résultent avant tout du transport dans l'eau de ruissellement plutôt que du transport avec les sédiments des sols érodés (Glotfelty et coll., 1984). Pour ce qui est de l'atteinte des cours d'eau, c'est le ruissellement dans les deux semaines qui suivent une application sur le sol qui a le plus d'importance (tableau 2). Cependant, on sait que les pertes annuelles moyennes en triazines appliquées au sol, notamment la métribuzine, ne dépassent généralement pas 3 % de la quantité appliquée (Baker, 1985; Brown et coll., 1985; Glotfelty et coll., 1984; Johnson et Baker, 1982, 1984). Le drainage souterrain ne semble pas constituer une forme importante de transport de cet herbicide jusqu'aux plans d'eau ou jusqu'aux approvisionnements en eau potable étant donné le peu de mobilité et la persistance relativement faible de ce produit (Hatzios et Penner, 1988; Roberts et coll., 1979).

On a également montré que les accidents et les déversements constituaient une forme importante de pénétration de la métribuzine dans les eaux de surface. Il y a notamment la pulvérisation directement au-dessus des plans d'eau, le vidage des réservoirs, le mélange des pesticides ou le nettoyage de l'équipement à proximité de l'eau et les fuites des contenants jetés (Frank et coll., 1982). Ces derniers chercheurs (1982) ont étudié pendant deux ans les pertes en pesticides dans 11 bassins hydrologiques en territoire agricole du sud de l'Ontario. Les bassins mesuraient entre 1860 et 7913 ha; ils avaient une superficie totale de 47 072 ha. Environ 94 % de ce territoire était en exploitation. Au cours des périodes de pulvérisation, il a été évalué que la perte en métribuzine dans les cours d'eau qui drainent ces bassins était de 401 g, en deux ans, par rapport à 259 kg d'herbicide appliqué. Près de 44 % de cette perte a été attribuée au ruissellement de l'eau après un orage et à la fonte de neige, le reste à des déversements, à la dérive du nuage et à l'application directe sur des cours d'eau. En 1975–1976 et en 1976–1977, respectivement, la perte moyenne par unité de surface dans les cours d'eau qui drainaient les bassins a été de 4 et de 9 $mg \cdot ha^{-1}$ par année. Le rapport de la quantité perdue à la quantité utilisée (du taux de perte au taux d'application) a été établi à 0.00053 en 1975–1976.

Brown et coll. (1985) ont évalué l'effet des techniques de gestion des récoltes sur les résidus de la métribuzine dans le blé d'hiver. Il y avait généralement moins du produit perdu dans le sol et par ruissellement dans les parcelles cultivées sans labour que dans les parcelles labourées. La concentration la plus élevée en métribuzine dans les sédiments a été associée à des périodes de ruissellement sur des terrains gelés durant le dégel printanier de la surface du sol. En hiver, les pertes de métribuzine et de DADK pouvaient atteindre 5.2 % de la quantité appliquée (23.5 $g \cdot ha^{-1}$) provenant des parcelles de lessivage à pic (pente de 20 % à 26 %), mais elles étaient typiquement de 1 % ou moins. La concentration maximum de métribuzine mesurée dans une eau de ruissellement filtrée a été de 44 $\mu g \cdot L^{-1}$; ce résultat a été obtenu à la suite d'une période de ruissellement qui s'est produite 131 jours après l'application de la

Tableau 2. Résidus de métribuzine dans l'eau de ruissellement des terres agricoles

Description parcelle (type de sol-culture)	Formulation (% ma)	Taux d'application	Méthode d'application	Résidus dans l'eau de ruissellement et jours après le traitement	Référence
Pullman, Washington, blé d'hiver, différentes formes de labour, loam limoneux, parcelles de ruissellement en pente très forte, soit 20 % à 26 %	—	0.45–0.56 kg·ha^{-1}	Application en surface l'automne, à la main.	44 $\mu g \cdot g^{-1}$ après 131 jours (maximum rapporté) 3440 $\mu g \cdot g^{-1}$ dans les sédiments après 130 jours (maximum rapporté). Pertes totales au champ par ruissellement : 1978–1979, 3.2 à 5.2 % (DADK compris) 1979–1980; 0.04 à 0.5 % 1981–1982; 0.01 à 1.1 %	Brown et coll. 1985.
Champ du delta du Mississippi	—	0.56 kg·ha^{-1}	Poudre mouillable, appl. en surface. Rapport précip./ruissel. 2.60:1.77 (cm).	conc. moy. = 53 $\mu g \cdot g^{-1}$ 4 jours après application	Wauchope et coll., 1977; Wauchope et Leonard, 1980.
	—	0.56 kg·ha^{-1}	Poudre mouillable, application en surface. Rapport précip./ruissel. 2.40:1.11 (cm).	conc. moy. = 15 $\mu g \cdot g^{-1}$ 9 jours après application	
Stoneville, Mississippi, 0.2 ha, pente 0.5 %, loam sableux, soya	—	0.56 kg·ha^{-1}	Poudre mouillable, application en surface.	Perte de 2.1 % par ruissellement après un mois	Wauchope, 1978.
	—	0.56 kg·ha^{-1}	Poudre mouillable, application en surface.	Perte de 0.9 % par ruissellement après 5 mois	

métribuzine. La concentration maximum en métribuzine a été de 3440 $\mu g \cdot L^{-1}$ dans les sédiments associés au ruissellement, 130 jours après le traitement.

On doit compter dans l'alimentation d'une nappe souterraine l'eau qui s'infiltre dans le sol au-delà de la zone des racines. Il se peut que les herbicides solubles comme la métribuzine s'infiltrent dans le sol et contaminent l'eau d'alimentation d'une nappe souterraine; cependant, on connaît peu de chose sur la présence de ces composés dans l'eau souterraine. Au Québec, la métribuzine a été appliquée à des terrains de sable loameux et argileux drainés au moyen de tuyaux et qui servaient à la culture du maïs; cette application post-émergence était au taux de 0.56 $kg \cdot ha^{-1}$ (Muir et Baker, 1976). La profondeur des tuyaux variait entre 1 et 1.6 m et la pente était de 0.35 %. En juillet 1974, les résidus de la métribuzine contenus dans l'eau des tuyaux de drainage s'échelonnaient entre < 0.01 $\mu g \cdot L^{-1}$ (sous le seuil de détection) et 1.65 $\mu g \cdot L^{-1}$; la concentration moyenne était de 0.55 $\mu g \cdot L^{-1}$ (l'application de métribuzine a eu lieu le 12 juin 1974). Il a été calculé qu'au cours de juillet, la perte moyenne du résidu par drainage dans les tuyaux enfouis s'est établie à 0.07 $g \cdot ha^{-1}$.

Le mouvement des pesticides et les déplacements de sol dans des terrains situés dans un bassin hydrologique de l'Iowa ont été étudiés pendant 5 ans par Johnson et Baker (1982, 1984). La métribuzine était appliquée sans incorporation dans le sol immédiatement après la plantation, au taux de 0.56 $kg \cdot ha^{-1}$, au moyen d'un applicateur à la volée. Les parcelles labourées normalement servaient à la culture du soya. Des échantillons de sol en bordure des terrains ainsi que des échantillons de sédiments et d'eau prélevés dans les cours d'eau ont servi à l'évaluation de la perte d'herbicides au cours de l'application et après. Au cours de l'application, les pertes ont été faibles puisque la quantité d'herbicide à se déposer sur des disques de papier filtre posés à même le sol équivalait à la quantité mesurée à la buse du pulvérisateur. Cependant, entre 1976 et 1978, l'analyse des sols immédiatement après l'application indiquait qu'il y avait une importante perte d'herbicide, mesurée en pourcentage, entre 2 et 4 h après l'application. Cela ne s'est pas répété en 1979 et 1980, mais les auteurs n'ont pas tenté d'expliquer cette irrégularité dans les résultats. Cependant, ces études suggèrent que la volatilisation ne constitue pas un mécanisme important de transformation de la métribuzine; en effet, les prélèvements d'échantillons du sol ont indiqué que la concentration en herbicide dans les sols secs n'avait pas diminué significativement avant la première pluie. En 1979, des précipitations, du ruissellement et de l'érosion plus importants que la moyenne ont été à l'origine de pertes par ruissellement pouvant atteindre 7.2 %. À l'inverse, de 1976 à 1978, les pertes n'ont jamais dépassé 1 % de la quantité appliquée. En 1980, les pertes au champ sont revenues sensiblement au niveau de 1 %. La métribuzine a été perdue en grande partie dans l'eau de ruissellement; en 1979, des pertes annuelles de 82.8 % étaient associées à la phase aqueuse alors qu'en 1980, elles étaient de 97.0 %. Peu de métribuzine a été perdue avec les sédiments, mais la concentration y était toutefois 2 à 10 fois supérieure à ce qu'elle était dans une quantité équivalente d'eau. La métribuzine est à peine lessivée à plus de 15 cm de profondeur; cependant, des échantillonnages ont indiqué que cette substance ne s'est pas accumulée durant les 3 années successives d'application et qu'à la fin juillet ou en août, la concentration dans le sol était inférieure au seuil de détection (seuil non indiqué) (Johnson et Baker, 1984).

Lors de simulations, Donigian et Carsel (1987) ont observé que la concentration en pesticides de l'eau de ruissellement se trouvait abaissée lorsque les terres étaient peu ou pas cultivées. Les simulations ont indiqué que la concentration en métribuzine de l'eau souterraine serait peu importante après une application de métribuzine à raison de 1.0 $kg \cdot ha^{-1}$ et que le maximum de concentration dans l'eau souterraine serait inférieur au seuil de détection prévu (environ 0.51 $ng \cdot L^{-1}$). Cependant, ces chercheurs reconnaissent que les données ainsi que les paramètres originaux qui alimentent le modèle comportent certaines incertitudes.

Brown et coll. (1984) ont étudié la présence de la métribuzine et du DADK dans l'eau de ruissellement prélevée en aval de parcelles en blé qui avaient été traitées avec la métribuzine. Moins de 24 h après l'arrêt d'une période de ruissellement, des échantillons étaient prélevés dans des bassins de collecte à la base des parcelles. Après une période de ruissellement mineur survenue 65 jours après l'application de la métribuzine, le DADK a été détecté dans les bassins à raison de 5.7 $\mu g \cdot L^{-1}$, et la métribuzine à raison de 14.1 $\mu g \cdot L^{-1}$. Après une période de ruissellement majeur survenue 128 jours après l'application de la métribuzine, celle-ci a été trouvée en concentration de 6.3 $\mu g \cdot L^{-1}$ alors que le DADK a été trouvé en concentration de 3.3 $\mu g \cdot L^{-1}$.

Les retombées atmosphériques constituent une autre voie de pénétration de la métribuzine dans le

milieu. Richards et coll. (1987) ont analysé des échantillons d'eau de pluie prélevés au printemps et à l'été 1985 à quatre stations situées dans la partie centre-nord des États-Unis. Ils ont détecté de la métribuzine dans 21 et 24 échantillons de pluie sur 30 à deux stations; cependant, la métribuzine était en concentration $<0.1\ \mu g \cdot L^{-1}$. La présence de la métribuzine dans l'eau de pluie était étroitement associée aux saisons, les concentrations les plus fortes étant obtenues après l'application d'herbicide en avril et en mai. Les auteurs ont émis l'hypothèse à l'effet que la métribuzine ne reste pas longtemps dans l'atmosphère et que le renouvellement dans le pool atmosphérique dépend probablement de la volatilisation et de l'érosion éolienne des particules de sol où de la métribuzine serait adsorbée; une autre forme de dépôt atmosphérique serait liée à l'application, mais elle est probablement d'importance mineure. Les auteurs parviennent à la conclusion que le dépôt atmosphérique de métribuzine ne devrait pas nuire aux plantes étant donné que la concentration mesurée dans les précipitations est faible.

Concentrations dans l'eau, les sédiments et le biote

L'annexe A donne un résumé des données sur les concentrations en métribuzine de l'eau de surface et de l'eau souterraine au Canada. Frank et coll. (1979) rapportent une concentration de $0.4\ \mu g \cdot L^{-1}$ dans des échantillons d'eau prélevés à l'embouchure de la rivière Ruscum (lac Sainte-Claire) en Ontario, en juillet 1977. Aucun des 91 autres cours d'eau qui se déversent dans les Grands Lacs et où des échantillons ont été prélevés dans le cadre de l'étude, ne contenait de métribuzine en quantité détectable (seuil de détection de $0.03\ \mu g \cdot L^{-1}$). Aucune trace de métribuzine n'a été détectée dans les 45 échantillons de matières en suspension qui ont été prélevés en 1974–1976 par Frank et coll. (1979) (seuil de détection de $0.05\ \mu g \cdot L^{-1}$).

De janvier 1981 à décembre 1985, Frank et Logan (1988) ont étudié l'apport en pesticides dans trois cours d'eau (Grand, Saugeen et Thames) qui drainent trois importants bassins hydrologiques en territoire agricole dans le sud-ouest de l'Ontario. En 1983, 11.74 t et 34.77 t de métribuzine ont été appliquées dans les bassins hydrologiques de la rivière Grand et de la rivière Thames, respectivement. Le bassin de la rivière Grand comprend 460 690 ha soumis à l'exploitation agricole alors que celui de la rivière Thames compte 601 649 ha de cultures. Des 297 échantillons d'eau prélevés à l'embouchure des rivières drainant ces deux bassins, entre 1981 et 1985, seulement six échantillons (2.0 %) contenaient de la métribuzine en concentration détectable (seuil de détection inférieur à $0.02\ \mu g \cdot L^{-1}$).

Roberts et coll. (1979) ont détecté de la métribuzine dans 16 des 360 échantillons d'eau (4.4 %) prélevés en 1973–1974 au cours d'un relevé intensif qui portait sur un petit bassin hydrologique à vocation agricole du sud-ouest de l'Ontario et qui était drainé dans le lac Érié. En 1973, 41.5 kg de métribuzine ont été appliqués. En 1974, 170 ha de soya, de pommes de terre et de tomates ont été traités avec 122 kg de métribuzine ($0.718\ kg \cdot ha^{-1}$). La concentration la plus élevée de métribuzine dans l'eau a été de $22\ \mu g \cdot L^{-1}$; ce résultat a été observé au début de juin (annexe A). Les résidus ont été détectés dans l'eau seulement de mai à juillet, soit la période pour les pulvérisations (seuil de détection $<0.1\ \mu g \cdot L^{-1}$).

Ripley et coll. (1986) ont étudié la contamination de 291 puits agricoles par les pesticides en Ontario et analysé 1843 échantillons d'eau pour y détecter la présence de triazines. Dix puits (3.4 %) contenaient de la métribuzine à des concentrations $>1\ \mu g \cdot L^{-1}$, tandis que deux autres en contenaient à des concentrations $>60\ \mu g \cdot L^{-1}$. Les auteurs concèdent que leurs résultats peuvent avoir été biaisés par suite du choix de puits peu profonds dans des sols sableux situés à proximité de régions soumises à une utilisation intensive de pesticides.

Dans une étude plus récente sur la contamination par les pesticides de puits agricoles du sud de l'Ontario, Frank, Ripley, et coll. (1987) signalent qu'un seul puits sur les 91 étudiés contenait des résidus détectables de métribuzine (seuil de détection de $0.1\ \mu g \cdot L^{-1}$). Dans 16 des 91 exploitations agricoles, on avait utilisé de la métribuzine l'année précédente; ces exploitations étaient situées sur des sols minéraux dans des régions d'utilisation intensive des pesticides. Le seul cas de contamination a été attribué à des déversements à proximité du puits. La concentration initiale était de $42\ \mu g \cdot L^{-1}$. Les mesures de décontamination ont permis de réduire cette concentration $<2\ \mu g \cdot L^{-1}$ au bout de huit mois (annexe A). La conclusion des chercheurs est qu'il n'y a aucun indice à l'effet qu'une application normale de métribuzine sur le terrain résulte en un lessivage de l'herbicide jusque dans l'eau souterraine et dans la contamination des puits. Cependant, il peut se produire une faible contamination par l'eau de ruissellement qui atteint les puits.

Entre 1979 et 1984, Frank, Clegg, et coll. (1987) ont étudié la contamination par les pesticides de 160 puits ruraux en Ontario. Des études ont été entreprises sur le terrain dans 311 cas suspectés de contamination. Aucune métribuzine (seuil de détection de 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$) n'a été décelée dans les 112 puits ayant fait l'objet d'une étude sur la contamination potentielle par le ruissellement superficiel et la dérive de l'insecticide pulvérisé. On a toutefois trouvé de la métribuzine dans deux des 48 puits ayant fait l'objet d'une étude sur la contamination par les épandages. Une concentration maximum de 187 $\mu g \cdot L^{-1}$ (l'épandage du contenu d'un réservoir directement dans le puits), et une concentration maximum de 59 $\mu g \cdot L^{-1}$ dans un puits contaminé par le remplissage, le vidage ou le rinçage de l'équipement de pulvérisation à proximité du puits. Les efforts de décontamination par pompage de l'eau des puits ont contribué à faire passer la concentration à environ 2 $\mu g \cdot L^{-1}$ après quatre mois.

En 1983, Bailey (1985) n'a pas trouvé de métribuzine dans les 14 échantillons d'eau de surface (seuil de détection de 0.14 $\mu g \cdot L^{-1}$), dans 27 échantillons de sédiments (seuil de détection de 0.014 $mg \cdot kg^{-1}$) ni dans 37 échantillons de tissu musculaire de poisson (seuil de détection de 0.04 $mg \cdot kg^{-1}$), tous échantillons prélevés au Nouveau-Brunswick. Les espèces échantillonnées étaient le meunier rouge, le meunier noir, le grand corégone, la truite mouchetée, la perchaude, la barbotte brune et le saumon atlantique. En 1986, la métribuzine n'a pas été trouvée dans 23 échantillons d'eau de surface et 27 échantillons de sédiments, bien que le seuil de détection de la métribuzine dans l'eau ait été abaissé à 0.03 $\mu g \cdot L^{-1}$ (O'Neill et Bailey, 1987). En 1987, 12 échantillons d'eau de drainage souterrain ont été analysés; le seuil de détection était de 0.01 $\mu g \cdot L^{-1}$; la métribuzine a été détectée dans 16 des échantillons (concentration maximum de 0.02 $\mu g \cdot L^{-1}$). Lorsque 11 autres échantillons furent analysés à un seuil de détection de 0.001 $\mu g \cdot L^{-1}$, tous ont été positifs. La concentration maximum était encore à 0.02 $\mu g \cdot L^{-1}$ (O'Neill et coll., 1988). Entre 1984 et 1988 en Alberta, on a analysé 37 échantillons d'eau de surface (seuil de détection de 0.03 à 0.15 $\mu g \cdot L^{-1}$); cependant, nulle trace de métribuzine n'a été détectée (Centre de l'environnement de l'Alberta, données inédites). La métribuzine a été dosée dans 12 échantillons d'eau provenant de l'Île-du-Prince-Édouard, en 1985; le seuil de détection était de 0.16 $\mu g \cdot L^{-1}$; 10 autres échantillons ont été analysés, mais à un seuil de détection de 0.04 $\mu g \cdot L^{-1}$. Aucune trace de métribuzine n'a été détectée dans ces échantillons (Clair et coll., 1987). Au Québec, une concentration maximale (19.8 $\mu g \cdot L^{-1}$) de métribuzine a été trouvée dans l'eau souterraine (I. Giroux, 1990, Ministère de l'environnement du Québec, comm. pers.).

Dans le nord-ouest de l'Ohio, de la métribuzine a été trouvée dans l'eau d'alimentation de trois usines qui recueillent l'écoulement d'averses (Miltner et coll., 1988). L'eau de la rivière Maumee (qui draine un bassin hydrologique de 1.6 million ha) a été échantillonnée à 20 jours différents au cours de mai, juin et juillet 1984; des résidus de métribuzine ont été détectés à 16 occasions (concentration moyenne de 1.25 $\mu g \cdot L^{-1}$, concentration maximum de 4.90 $\mu g \cdot L^{-1}$). L'eau de la rivière Sandusky, qui draine un bassin hydrologique de 324 009 ha, a été échantillonnée à 19 jours différents; à 18 occasions, il y avait de la métribuzine dans l'eau; la concentration moyenne était de 1.82 $\mu g \cdot L^{-1}$ et la concentration maximale était de 6.03 $\mu g \cdot L^{-1}$. En 1982, de la métribuzine a été trouvée dans l'eau de la rivière Sandusky en concentration supérieure à 8.0 $\mu g \cdot L^{-1}$ durant des périodes de ruissellement (Baker, 1985).

L'U.S. EPA (1987) signale qu'elle a trouvé de la métribuzine dans 1517 sur 3580 échantillons d'eau de surface et dans 54 sur 240 échantillons d'eau souterraine qui provenaient de 14 États différents. La concentration maximum trouvée dans l'eau de surface était de 22.8 $\mu g \cdot L^{-1}$, la concentration maximum dans l'eau souterraine était de 1.25 $\mu g \cdot L^{-1}$. On a également trouvé de la métribuzine dans trois puits de surveillance dans le nord de l'Iowa à des concentrations de 0.09 à 4.35 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Cohen et coll., 1986).

Wnuk et coll. (1987) ont examiné les approvisionnements publics en eau potable de l'Iowa qui sont alimentés par des eaux de surface (rivières, lacs et réservoirs). De l'eau traitée et non traitée a été prélevée après des averses à la fin du printemps ou au début de l'été. En 1982, un des 15 échantillons d'eau non traitée contenait de la métribuzine en concentration détectable (0.89 $\mu g \cdot L^{-1}$). Quatre échantillons sur 33 (12 %) d'eau prélevée après traitement dans des installations municipales contenaient de la métribuzine. La concentration mesurée dans l'eau traitée variait entre 0.14 et 0.45 $\mu g \cdot L^{-1}$; la moyenne était de 0.29 $\mu g \cdot L^{-1}$ (le seuil de détection était de 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$).

Enfin, Arruda et coll. (1988) ont trouvé de la métribuzine dans un des sept échantillons d'eau de

lac prélevés dans un bassin hydrologique en territoire agricole, le long de la frontière du Kansas et du Nebraska; la concentration était de 0.33 $\mu g \cdot L^{-1}$ et aucune limite de détection n'était mentionnée.

Évolution, persistance et dégradation

Sol

La persistance des triazines dans les sols au Canada, telle que déterminée par des expériences en laboratoire et sur le terrain, a été analysée par Smith (1982, 1985). La persistance de la métribuzine sur le terrain (la persistance de résidus détectables dans le temps) après 5 mois variait de 0 % à 20 % en Saskatchewan, au Manitoba, en Ontario et à l'Île-du-Prince-Édouard. Marriage et coll. (1978) signalent qu'environ 10 % du produit appliqué à un taux initial de 1.12 $kg \cdot ha^{-1}$ a été récupéré après 12 semaines dans un loam argileux en Ontario. Webster et Reimer (1976b) signalent de leur côté que moins de 10 % de la métribuzine restait dans le sol à la fin de la saison de croissance après une application à raison de 2 $kg \cdot ha^{-1}$ sur un sol de loam sableux fin au Manitoba. Moins de 2 % à 20 % de la métribuzine a été retrouvée 22 semaines après des applications à raison de 1 $kg \cdot ha^{-1}$ de métribuzine sur des sols argileux, loameux argileux et loameux sableux en Saskatchewan (Smith et Hayden, 1982). Smith (1985) a conclu que la métribuzine était moins persistante que l'atrazine et la simazine, mais plus que la cyanazine.

Lors d'essais sur le terrain, on voit que la métribuzine se dissipe à raison d'une demi-vie de moins de 6 mois (tableau 3); sa demi-vie à la surface du sol est d'environ 20 à 50 jours (Bouchard et coll., 1982; Hyzak et Zimdahl, 1974; Ladlie et coll., 1976c; Pettygrove et Naylor, 1985; Savage, 1977). Les caractéristiques du sol, la formulation chimique ou le taux d'application n'influent pas beaucoup sur le taux de dissipation (U.S. EPA, 1987), tandis qu'il existe une corrélation entre une persistance croissante et la profondeur dans le sol (Moorman et Harper, 1989).

Bien qu'il y ait une certaine dégradation non biologique de la métribuzine, c'est le métabolisme microbien qui semble constituer la principale voie d'élimination dans le sol. En effet, dans des sols stérilisés par irradiation (Sharom et Stephenson, 1976), au moyen de produits chimiques (Ballerstedt et Banks, 1982; Ladlie et coll., 1976b) ou dans un autoclave (Savage, 1977; Bouchard et coll., 1982) les taux de perte de métribuzine ont été réduits par rapport à ceux des sols non traités. Un enrichissement au glucose, par ailleurs, (Savage, 1977; Pettygrove et Naylor, 1985) a en général fait augmenter le taux de dégradation de la métribuzine; cela confirme davantage que l'activité microbienne constitue une voie importante d'élimination.

Rien n'indique qu'après des applications répétées, il puisse y avoir dans le sol accumulation des micro-organismes qui décomposent la métribuzine. Kaufman et Kearney (1970) signalent que dans le cas des *s*-triazines, la capacité du sol à inactiver les herbicides ne s'accroît pas. Sheets et Danielson (1960) signalent que le sol garde sur une longue période la même capacité d'inactiver les *s*-triazines plutôt que de l'augmenter. Toutefois, Duke (1964) signale l'existence d'une certaine adaptation microbienne et de certains mécanismes d'enrichissement observés au cours d'une étude portant sur la dégradation microbienne de l'amétryne, une méthylthio-*s*-triazine apparentée.

Sharom et Stephenson (1976) ont montré qu'après 6 mois d'incubation dans un sol de loam limoneux, les produits de dégradation de la métribuzine marquée au ^{14}C se répartissaient comme suit : 20 % DK, 20 % DA et 50 % DADK. Dix pour cent de la radioactivité correspondait à de la métribuzine non transformée. L'anneau hétérocyclique de la métribuzine peut également être clivé par attaque microbienne (Hatzios et Penner, 1988).

Allen et Walker (1987) ont examiné l'influence exercée par les propriétés des sols sur la vitesse de métabolisme de la métribuzine, dans des travaux de laboratoire. La métribuzine était appliquée à des sols au taux de 700 g $ma \cdot kg^{-1}$. La décomposition de la métribuzine suivait de près l'activité microbienne et la disponibilité de l'herbicide dans la solution de sol (entre 12 % et 32 % de la métribuzine se trouvait dans la phase aqueuse). Il existe une forte corrélation entre les constantes du taux de dégradation et la quantité d'herbicide disponible dans la solution de sol, le coefficient d'adsorption de Freundlich et la teneur en argile, en sable et en matières organiques du sol ainsi que le potassium disponible. Cette dernière corrélation est probablement attribuable à l'étroit rapport entre la teneur en potassium du sol et l'activité microbienne. D'autres travaux par Allen et Walker (1988) ont confirmé l'importance de l'activité microbienne alors que ces chercheurs ont montré que les taux de dégradation de la métribuzine dans deux sols étaient abaissés lorsque trois inhibiteurs microbiens différents étaient ajoutés dans le sol.

Tableau 3. Résumé de la dégradation de la métribuzine dans le sol, les sédiments et l'eau

Voie	Dans le sol et les sédiments	Dans l'eau
Phytolyse	— il s'en produit[1], mais en quantité insignifiante sur le terrain[2]	— pas une voie majeure, dégradation photochimique possible[3]
Oxydation	— aucune donnée	— aucune donnée
Métabolisme aérobie	— importante voie de dégradation[2,4,5,8,6] — principaux métabolites : métribuzine désaminée dicétométribuzine dicétométribuzine désaminée[6]	— lente dégradation microbienne dans l'eau[3] — principaux métabolites dans l'eau : aucune donnée
Métabolisme anaérobie	— il s'en produit peu[1,8,7]	— aucune donnée
Volatilisation	— en quantité insignifiante sur le terrain[2]	— pas un processus important[3]
Mobilité	— modérément mobile, selon la texture du sol; davantage mobile dans les sols grossiers[1,8,2] — peu de lessivage dans les sols riches en mat. organiques[1,8,2] — facilement lessivée dans les sols sableux[1,8,9] — en faible concentration dans l'eau de ruissellement[10,8,11,8,12]	
Adsorption/Désorption	— en fonction des mat. organiques, de l'argile et de la teneur en humidité[5] — diminue lorsque le pH s'élève[2] K_d = 0.27 sol sableux[1] K_d = 3.41 dans sol argileux[1] K_d = 7.00 dans loam argileux limoneux[13] — aucune donnée sur les sédiments	
Persistance	$t_{1/2}$ < 6 mois[1] 7-28 jours (minimum)[2] 14-28 jours dans des cond. idéales[2] environ 2 mois après la saison de croissance[2] 35-63 jours dans loam limoneux et loam sableaux[1] 20-50 jours[14]	$t_{1/2}$ = 2.5-6.5 jours[8,15]

[1] U.S. EPA 1987.
[2] Weed Science Society of America, 1983.
[3] Muir, 1990.
[4] Allen et Walker, 1988.
[5] Savage, 1977.
[6] Sharom et Stephenson, 1976.
[7] Peter et Weber, 1985.
[8] Jarczyk, 1972.
[9] Smith et Willis, 1985.
[10] Brown et coll., 1985.
[11] Wauchope et Leonard, 1980.
[12] Wauchope, 1978.
[13] Peek et Appleby, 1989.
[14] Moorman et Harper, 1989.
[15] Shaw et Flint, 1971.

En Saskatchewan, Smith et Walker (1989) ont examiné le taux de perte de la métribuzine à partir d'un sol d'argile lourde à Regina, dans des conditions d'humidité et de température contrôlées en laboratoire. La persistance de la métribuzine a également été évaluée dans le même type de sol sur le terrain. En laboratoire, la métribuzine était ajoutée au sol à raison de 2.0 $\mu g \cdot g^{-1}$ (70 % argile, 25 % limon, 5 % sable, 4.2 % carbone organique); l'incubation se faisait à différents niveaux d'humidité et de température (annexe B). La métribuzine se décomposait selon une cinétique du premier ordre. La demi-vie augmentait en fonction de la diminution de la teneur en humidité et de la température du sol. Les demi-vies en laboratoire à 25 °C variaient entre 28 jours à la capacité de rétention au champ (40 %) et plus de 300 jours à une humidité du sol de 8 %. À 34 % d'humidité dans le sol, la demi-vie passait à 22 jours à 30 °C et à 193 jours à 5 °C. Sur le terrain, la demi-vie de la métribuzine appliquée à raison de 1.0 $kg \cdot ha^{-1}$ (sans incorporation) était d'environ 60 jours; environ 31 % de l'herbicide restait à la fin de la saison de croissance, soit 106 jours après l'application. Les auteurs ont noté que la demi-vie sur le terrain pourrait avoir été anormalement longue à cause de la sécheresse qui régnait pendant la saison de croissance.

Webster et Reimer (1976b) ont étudié sur le terrain la décomposition de la métribuzine et de ses métabolites dans un sol de loam sableux fin du Manitoba. La métribuzine a été appliquée à raison de 1.0 et 2.0 $kg \cdot ha^{-1}$ à des périodes correspondant à la pré-émergence (mi-juin), à la post-émergence (début juillet) et à la prérécolte (mi-août). Les résidus dosés dans la couche superficielle du sol de 5 cm d'épaisseur juste avant l'engel à la fin octobre correspondaient généralement à <10 % des quantités appliquées, quelle que soit la date d'application. Il y a eu peu de décomposition des produits durant l'hiver. La concentration maximum en résidus des métabolites (environ 1.16 $\mu g \cdot L^{-1}$) a été observée à la mi-juillet et avec un décalage de deux semaines. Les résidus des métabolites étaient décomposés rapidement et presque complètement au début septembre. En mai de l'année suivante, le composé mère était retrouvé en concentration moyenne de 0.070 $\mu g \cdot kg^{-1}$ de sol (poids sec); le DK n'était retrouvé qu'à l'état de traces.

Dans l'étude faite par Brown et coll. (1985) dont il a été question plus haut, la demi-vie de la métribuzine dans le sol après une application à la fin de l'automne était d'environ 112 jours dans l'État de Washington. De la métribuzine et du DADK ont été détectés à l'état de traces jusqu'à 21 cm de profondeur dans un sol de loam limoneux. La concentration en métribuzine était de 0.11 $mg \cdot kg^{-1}$ dans la tranche 0 à 7 cm de sol et de 0.026 $mg \cdot kg^{-1}$ dans la tranche 7 à 14 cm de sol, 192 jours après l'application de métribuzine à raison de 0.43 à 0.56 $kg \cdot ha^{-1}$. Au bout de 192 jours, la concentration en DADK variait entre 0.013 $mg \cdot kg^{-1}$ et 0.024 $mg \cdot kg^{-1}$ dans la tranche superficielle de sol, alors que ces produits étaient trouvés à l'état de traces dans les tranches 7 à 14 cm et 14 à 21 cm.

En milieu aérobie, la métribuzine à 10 $\mu g \cdot g^{-1}$ se décomposait avec une demi-vie de 35 à 63 jours dans les sols de loam limoneux et de loam sableux qui avaient été traités avec une formulation en poudre mouillable à 50 % de l'herbicide (U.S. EPA, 1987).

La métribuzine marquée au ^{14}C se dégradait avec une demi-vie de 15 jours dans un sol d'argile limoneuse exposé à la lumière du soleil (étude inédite citée par U.S. EPA, 1987); la demi-vie mesurée dans des échantillons conservés à l'obscurité était de 56 jours. Après 70 jours, la composition des métabolites détectés dans le sol exposé à la lumière du soleil était la suivante : 20.6 % DADK, 6.5 % DA et 7.0 % produit mère. Enfin, 56 % du radiomarqueur était fixé au sol.

La cinétique de la décomposition de la métribuzine dans le sol a été étudiée en laboratoire par Hance et Haynes (1981). Un sol de loam sableux a été utilisé (70 % sable, 15 % limon, 14 % argile, 1.3 % matières organiques et pH 6.2); le sol a été incubé à 22 ± 2 °C à l'obscurité sous quatre conditions différentes : sol frais incubé dans des sacs de polyéthylène, sol séché à l'air, réhumecté et incubé dans des sacs de polyéthylène, carottes complètes de sol, dispositif de perfusion. La demi-vie et le temps qu'il faut pour que 90 % de la métribuzine soit décomposée, ont été mesurés. Les évaluations de la demi-vie ont été obtenues à partir des courbes de puissance de Michaelis-Menten et de modèles de cinétique du premier ordre. Les évaluations de la demi-vie ont varié entre 11 et 58 jours avec les courbes de Michaelis-Menten et entre 6 et 63 jours avec les modèles, dans les quatre jeux de conditions en laboratoire. Les évaluations du temps requis pour que 90 % de la métribuzine soit décomposée ont varié entre 44 et 1007 jours avec les courbes de puissance, et entre 42 et 209 jours avec les équations de cinétique du premier ordre. La demi-vie du premier ordre la plus brève, évaluée à six jours, correspondait à une carotte de sol non perturbé. En général, les systèmes d'essai

indiquaient que la métribuzine se décomposerait à 50 % et à 90 % en 20 et 50 jours, respectivement.

Moorman et Harper (1989) ont étudié la dégradation et la minéralisation de la métribuzine dans des expériences de laboratoire qui utilisent des échantillons de sol contenant 1.0 $mg \cdot kg^{-1}$ de métribuzine technique incubé dans l'obscurité à 25 °C. La dégradation est plus avancée à la surface du sol (0 à 10 cm) que dans les couches inférieures; à la surface du sol la dégradation suit une réaction du second degré tandis que dans les couches inférieures elle est d'un demi-degré seulement. Le pourcentage de métribuzine utilisée qui reste après 91 jours d'incubation est de 4 % à 0–10 cm, 15.8 % à 35–80 cm et 20.4 % à 125–150 cm. Les auteurs ont remarqué que les réactions lentes correspondent à une décroissance des populations de microorganismes dans les couches inférieures. La métribuzine n'est pas minéralisée facilement; la minéralisation est un processus microbien, mais les microbes dans les couches inférieures n'arrivent pas à minéraliser l'anneau de triazinone. Les auteurs en conclurent qu'une bonne partie de la dégradation de la métribuzine dans les couches inférieures du sol serait due à un processus abiotique, à cause de l'activité microbienne réduite dans ces mêmes couches.

Dans des études faites en laboratoire, Savage (1980) s'est penché sur la perte de métribuzine par volatilisation et photodécomposition. Les pertes par volatilisation à la surface des sols avoisinaient 10 % à 12 % de la quantité initiale appliquée pendant les quelques heures suivant cette application. Par la suite, les pertes diminuaient. Une perte de volatilité totale a été observée à mesure que l'humidité du sol passait de 3 % à 30 %. Ce phénomène est attribué aux effets de la solubilité sur la pression partielle de cet herbicide relativement soluble. L'éclairement par des lampes solaires à fluorescence (spectre non indiqué) de métribuzine appliquée à du verre a donné une demi-vie de 4 h. Les pertes en métribuzine appliquée à un sol étaient moindres même si l'auteur signale des pertes de 30 % à 50 % en 1 à 2 jours. Des demi-vies de 4 à 5 jours ont été calculées dans le cas de métribuzine appliquée à la surface d'un sol et exposée à des températures assez élevées et à un rayonnement intense.

Bartl et Korte (1975) ont aussi étudié la dégradation photochimique de minces pellicules de métribuzine déposées à la surface du verre en laboratoire. Ils signalent que la dégradation photochimique n'a été observée qu'en présence d'humidité. Les expériences de ces chercheurs révèlent qu'il ne se produit plus aucune thermodégradation après 20 h à 110 °C. Smith et coll. (1982) affirment que le déplacement de vapeur ne devrait pas poser de problème quant aux résidus de la métribuzine puisque les triazines sont relativement peu volatiles.

Jensen et coll. (1989) ont fait une étude sur le terrain à l'Île-du-Prince-Édouard afin de déterminer si l'ombragement, l'incorporation de l'herbicide et la largeur des rangs entre les plantes cultivées pouvaient modifier la persistance de la métribuzine et contribuer aux problèmes de persistance des résidus. Ces chercheurs ont appliqué sur les sols, un loam sableux fin et un sable loameux de Berwick, la métribuzine à raison de 0.5 $kg \cdot ha^{-1}$; celle-ci était incorporée avec un râteau ou laissée en surface du sol. Le soya a été semé de manière très dense sur certaines parcelles, de manière moins dense sur d'autres et pas semé sur d'autres encore afin que soient obtenus des niveaux différents d'ombragement. Sur une moitié de chacune des parcelles non semées, un abri de bois haut de 15 cm couvrait le sol afin d'assurer un ombragement immédiat et permanent. Les auteurs se disent d'avis que l'accroissement de la persistance consécutif à l'ombragement et à l'incorporation donne à penser que la photodécomposition ainsi que la volatilité exercent un effet sur la métribuzine appliquée sur le terrain. En outre, ils se disent d'avis que la cinétique de la dégradation de la métribuzine sur le terrain suit une réaction du premier ordre en deux étapes : il y a une perte initiale rapide qui se produit immédiatement après l'application et qui peut être influencée par la photodécomposition ainsi que la volatilisation, cette étape étant suivie d'une perte à long terme moins rapide, et durant laquelle la dégradation microbienne est habituellement déterminante, après qu'un équilibre de l'herbicide dans le sol ait été atteint (LaFleur, 1980b). Bref, la méthode d'application et les conditions qui suivent de peu l'application peuvent constituer d'importantes sources d'influence sur la persistance sur le terrain de la métribuzine. Cependant, les demi-vies indiquées dans cette étude ne sont pas fiables puisque les auteurs signalent qu'il a pu se produire des pertes par décomposition non biologique de la métribuzine dans les échantillons non encore analysés; cela se serait traduit par une sous-estimation de la persistance réelle.

L'effet du pH du sol sur la décomposition microbienne, l'adsorption et la mobilité de la métribuzine a été étudié par Ladlie et coll. (1976a). La décomposition rapide dans le sol, en une période de 12 semaines, de la métribuzine dont le noyau était

marqué au ^{14}C a été mesurée d'après l'évolution de $^{14}CO_2$. Le traitement du sol à l'azide de sodium (stérilisation) a radicalement réduit la production de $^{14}CO_2$ à pH 4.6 comme à pH 6.7; cela indique que la dégradation microbienne du composé a été ralentie. La dégradation de la métribuzine se trouvait significativement accrue lorsque le pH du sol s'approchait du point neutre; la production de $^{14}CO_2$ passait de 4.6 % à pH 4.6 à 17.9 % à pH 6.7. Les auteurs ont émis l'hypothèse que l'augmentation de l'adsorption sur les colloïdes des sols acides (résultant en une plus faible biodisponibilité du composé) entraînait une diminution de la dégradation microbienne à pH bas. Des déplacements accrus de métribuzine ont été observés à mesure que le pH augmentait sur des plaques recouvertes d'une fine couche de sol, ce qui témoigne d'une adsorption réduite du sol à un pH supérieur. (Les auteurs n'indiquent pas de coefficient d'adsorption). Ladlie et coll. (1976a) ont émis l'hypothèse à l'effet que le pH optimal prévu pour une adsorption maximum de métribuzine sur les colloïdes du sol doit se situer entre 4.0 et 5.0. Plusieurs chercheurs (p. ex., Ballerstedt et Banks, 1982) contestent le rapport entre le pH et les processus d'adsorption.

Ladlie et coll. (1976b, 1976c) ont également montré dans leurs études sur le terrain que la demi-vie de la métribuzine diminuait à mesure qu'augmentait le pH du sol. Inversement, la demi-vie augmentait en fonction de la profondeur du produit dans le sol (Kempson-Jones et Hance, 1979). L'augmentation du lessivage, de la mobilité et du taux de dissipation du composé à des pH supérieurs dans le sol ont été attribués à une diminution de l'adsorption. Une apparente corrélation positive entre la phytotoxicité et le pH du sol a également été signalée (Warnes et coll., 1977). Dans cette dernière étude, les chercheurs ont signalé des dégâts subis par des cultures de betteraves sucrières sur un sol de loam argileux limoneux du Minnesota attribuables à la persistance de résidus de la métribuzine qui avait été appliquée l'année précédente. Le rendement en betteraves sucrières a été abaissé de 83 %. Les lésions subies par les plantes (calculées selon un indice d'endommagement) s'aggravaient proportionnellement au pH du sol. Deux ans après l'application de la métribuzine, il n'y a plus eu d'effet phytotoxique observé sur la betterave sucrière.

Scott et Paetzold (1978) ont étudié en laboratoire sur un sol de loam limoneux l'effet de la température et de l'humidité du sol sur la diffusion de la métribuzine. Il a été observé que celle-ci diffuse dans la phase liquide comme dans la phase vapeur. La diffusion s'accroît avec la teneur en eau et la température du sol. Le plus bas coefficient de diffusion ($0.16 \pm 0.08 \times 10^6$ cm$^2 \cdot$s^{-1}) à 5 °C et à une teneur en eau du sol de 0.05 g$\cdot$g^{-1}; le coefficient augmentait d'une manière relativement linéaire avec l'augmentation de température et de teneur en humidité du sol (maximum de $1.17 \pm 0.36 \times 10^6$ cm$^2 \cdot$s^{-1} à 35 °C et 0.10 g$\cdot$g^{-1} d'humidité du sol). Les deux chercheurs sont parvenus à la conclusion que l'adsorption par les colloïdes du sol abaissait le coefficient de diffusion. La métribuzine est modérément adsorbée dans les sols à forte teneur en argile ou en matières organiques et est rapidement lessivée dans les sols sableux à faible teneur en matières organiques (U.S. EPA, 1988). Harper (1988) a trouvé que dans les sols de surface et des couches inférieures formés de loam argileux limoneux, l'argile était le meilleur signe de l'adsorption de métribuzine; le pH, la matière organique et le sable sont indépendants de l'adsorption.

Peek et Appleby (1989) ont étudié récemment l'influence des caractéristiques du sol sur la phytotoxicité, l'adsorption et la mobilité de la métribuzine. Ils ont constaté que ce produit était le plus mobile dans les sols grossiers et que les coefficients d'adsorption dans divers sols étaient en corrélation négative avec la mobilité. La teneur en sable était la seule propriété des sols qui était en corrélation significative avec le comportement de l'herbicide; la mobilité augmentait et la phytotoxicité diminuait avec l'augmentation de la teneur en sable du sol. Les valeurs K_d d'adsorption étaient indépendantes des caractéristiques de tous les sols bien que l'adsorption augmentait en général avec la diminution de la teneur en sable et du pH. La métribuzine était davantage phytotoxique dans les sols à pH élevé, probablement à cause de l'augmentation des pertes par lessivage dans les sols les plus alcalins. Les auteurs ont trouvé une corrélation négative ($r = -0.59$) entre la teneur en matières organiques du sol et la mobilité, mais ce rapport n'était pas significatif. D'autres auteurs ont signalé une augmentation de l'adsorption en fonction de la teneur du sol en matières organiques (Peter et Weber, 1985; Savage, 1976; Sharom et Stephenson, 1976).

La sorption et la mobilité relative de la métribuzine ont été évaluées dans des études de laboratoire effectuées par Savage (1976) à partir de 16 types de sol prélevé dans la plaine inondable inférieure du Mississippi. La sorption et la mobilité étaient fortement corrélées à la teneur en argile, en matières organiques et en humidité du sol. L'addition d'un colloïde d'argile

paraissait abaisser la capacité d'adsorption de la fraction organique. Par exemple, l'addition d'argile (jusqu'à 40 %) à des sols riches en matières organiques (6 %) conduisait à une diminution d'environ trois ordres de grandeur de l'adsorption relativement aux sols qui n'avaient pas été amendés par l'argile. Il semble donc exister une concurrence entre la métribuzine et l'argile pour l'occupation de sites sur lesquels la métribuzine pourrait être adsorbée.

Peter et Weber (1985) ont constaté qu'en présence de matières organiques et d'argile en teneur accrue, l'adsorption augmentait et qu'il fallait des taux de traitement plus élevés pour obtenir le même degré de répression des mauvaises herbes. Dans une épreuve parallèle de lessivage du sol sur colonne, ces chercheurs ont constaté que dans un sol de loam sableux anaérobie maintenu dans un état de saturation (2.2 cm d'eau par jour pendant 24 jours), environ 80 % de la métribuzine marquée radioactivement était récupérée dans le percolat. Aucun métabolite n'a été décelé ni dans le sol ni dans le percolat, ce qui laisse croire à une dégradation microbienne limitée dans ces conditions. L'EPA (1987) signale que des résidus de métribuzine marquée au ^{14}C se dégradaient lentement dans des sols d'argile limoneuse en conditions anaérobies, la demi-vie s'élevant à plus de 70 jours. Aucun autre cas de dégradation anaérobie n'est signalé dans la documentation.)

D'autres expériences de lessivage sur colonne ont été effectuées par Jarczyk (1972). Appliquée en surface d'un sol à un taux au champ de 1.05 $kg \cdot ha^{-1}$, la métribuzine a été entraînée à travers une colonne de sol avec 200 mm d'eau appliquée en 48 h. Aucun test pour déceler la présence de métabolites de la métribuzine n'a été effectué. Dans l'un des sols testés (0.75 % de carbone organique, 12 % d'argile, 5.3 % de limon, pH de 5.6), 1.4 % de l'herbicide appliqué a été récupéré dans le percolat récupéré à la sortie de colonnes de 30 cm après une application continuelle d'eau pendant 48 h. Dans un deuxième sol (3.2 % de carbone organique, 9.8 % d'argile, 10.3 % de limon, pH de 5.2), aucune métribuzine n'a été détectée dans le percolat à la fin de la même période. Dans ces deux premiers sols, 50 % de la métribuzine appliquée était restée captive de la couche supérieure du sol de 15 à 25 cm d'épaisseur. Dans un troisième sol (1.05 % de carbone organique, 18.2 % d'argile, 12.2 % de limon, pH de 5.7), le percolat contenait 24 % de la métribuzine appliquée. Dans ce sol, l'application de 50 mm d'eau sur une période de cinq jours n'a produit aucun résidu de métribuzine détectable (seuil de détection de 0.05 $mg \cdot L^{-1}$) dans le percolat recueilli, tandis que 59 % de l'herbicide se trouvait captif de la couche supérieure de 0 à 5 cm d'épaisseur. Les auteurs signalent que les conditions qui régnaient dans ce sol s'apparentaient le plus aux conditions réelles sur le terrain. Ils en ont conclu que la métribuzine ne pénétrerait pas profondément dans le profil du sol étant donné que les matières actives étaient retenues par adsorption sur les particules du sol dans les couches superficielles. Il y a peu de risque que la métribuzine parvienne à l'eau souterraine.

Smith et Willis (1985) ont fait une étude de lessivage dans des colonnes de sol afin de caractériser le mouvement de la métribuzine modifié par l'addition d'un engrais anhydre d'ammoniaque. La teneur en sable du sol constitué de loam limoneux (23 % de sable, 67 % de limon, 10 % d'argile, 0.31 % de matières organiques), a été portée à 50 % avec du sable à béton de façon à faciliter l'écoulement de l'eau; la teneur en humidité de la colonne de sol était portée à 21.0 % (en poids) et la métribuzine était incorporée à raison de 5 $\mu g \cdot g^{-1}$, avec 5 $\mu g \cdot g^{-1}$ de trifluraline, dans la couche superficielle de sol de 2.5 à 10 cm d'épaisseur. Les colonnes (10.2 cm de diam. int.) étaient soumises à un lessivage avec trois fois le volume de porosité en eau (1500 mL chacun) à raison de 20 $mL \cdot h^{-1}$. Dans ce sol sableux, la métribuzine était très mobile. Elle fut récupérée dans toutes les tranches de sol où le percolat a été recueilli, jusqu'à une profondeur de 37.5 cm. La récupération totale de la métribuzine dans le percolat variait entre 54 % et 74 % de la quantité appliquée. Le premier percolat obtenu après l'application de 1500 mL d'eau contenait typiquement plus de 40 % de la métribuzine appliquée. La mobilité de ce produit semblait inchangée par l'addition d'ammoniaque anhydre, mais la récupération totale de métribuzine (métribuzine dans la colonne et dans le percolat) diminuait à l'inverse de l'application d'ammoniaque anhydre. Les chercheurs pensent que ce phénomène est attribuable à la présence de substances humiques solubilisées par la solution alcaline ou à la décomposition microbienne accrue de la métribuzine à pH supérieur.

La métribuzine marquée au ^{14}C était très mobile dans un loam sableux et un loam limoneux de la Louisiane; après le lessivage de colonnes de sol de 30.5 cm avec 51 cm d'eau, plus de 91 % de la radioactivité a été repérée dans le percolat (U.S. EPA, 1987). Dans un loam limoneux de l'Indiana et de la terre noire organique de New York, plus de 89 % de la radioactivité demeurait dans la partie supérieure (3 cm) de la colonne de sol et aucune radioactivité n'a été détectée dans le percolat. Dans un sol d'argile

lourde de Regina étudié dans des expériences sur le terrain en Saskatchewan par Smith et Walker (1989), la métribuzine n'a pas pénétré dans le sol au-delà de 10 cm pendant la saison de croissance de 106 jours.

L'annexe B donne un résumé des résultats de persistance de la métribuzine lors d'essais sur le terrain ou bien d'expériences d'incubation en laboratoire ou de lessivage dans des colonnes de sol. On voit que la demi-vie de la métribuzine mesurée sur le terrain est d'environ 40 jours. Scott (1975) fait état d'un taux de disparition beaucoup plus rapide, soit une demi-vie de 7.88 jours dans une parcelle d'étude sur le terrain. Dans ses expériences, toutefois, ce chercheur a utilisé un taux d'application anormalement élevé et il a travaillé dans des conditions de lessivage maximum. (La métribuzine était appliquée avec 3200 L d'eau de façon à saturer entièrement en eau des parcelles de terrain endiguées qui étaient ensuite couvertes d'une tranche d'eau de 8 cm). Étant donné que la demi-vie de la métribuzine dans les étangs est d'environ 6.5 jours (voir plus bas), le résultat obtenu par ce chercheur semblerait correspondre davantage à une demi-vie de la métribuzine dans un étang plutôt que dans le sol.

Bouchard et coll. (1982) signalent que la demi-vie de la métribuzine dans les conditions hivernales en Arkansas est supérieure (28 semaines) à ce qu'elle est dans les conditions estivales (2.6 semaines). Le rapport entre la vitesse de dégradation de la métribuzine et la température a également été signalé lors d'essais d'incubation en laboratoire par Conn et Cameron (1988) ainsi que par Hyzak et Zimdahl (1974). Ces derniers ont observé que la demi-vie passait de 377 jours à 16 jours à mesure que la température passait de 5 °C à 35 °C.

Brown et coll. (1985) ont étudié les variations de la concentration en résidus de la métribuzine dans l'eau de ruissellement d'une parcelle semée en blé d'hiver dans l'État de Washington, après une application de métribuzine à la fin de l'automne. Il y a eu peu de mouvement ou de dégradation de l'herbicide le temps que le sol était gelé. Au cours de cette étude et d'une précédente (Brown et coll., 1984), la concentration en métribuzine de l'eau de ruissellement confirmait que la métribuzine se dégrade peu lorsque le sol est gelé.

Conn et Cameron (1988) ont étudié la persistance de la métribuzine dans un sol subarctique de l'intérieur de l'Alaska. Ces chercheurs ont étudié les variations dans le temps de la dégradation de la métribuzine dans des sols froids de loam limoneux à la suite d'une application unique au printemps de 0.3, 0.6 ou 1.3 $kg \cdot ha^{-1}$. Le taux de dégradation de la métribuzine durant la première saison de croissance, comparativement chaude, s'apparentait à ceux observés dans des secteurs situés plus au sud du Canada et des États-Unis, mais il n'y a pas eu de dégradation de la métribuzine au cours de l'hiver, alors que le sol était gelé. Les pertes de métribuzine en fonction du temps sont comme suit (en pourcentage de ce qui reste par rapport à la quantité appliquée initialement) : 83 % immédiatement après l'application, 12 % à la fin de la première saison de croissance, 9 % à la fin de la deuxième saison de croissance, 2 % après la troisième saison de croissance. Les auteurs pensent que la dégradation rapide initiale de la métribuzine en Alaska s'est produite parce que l'herbicide a été appliqué à la végétation et en surface du sol alors que la température au cours de la saison de croissance était propice à une dégradation microbienne.

Les travaux de Webster et Reimer (1976a) relatifs à la dégradation de la métribuzine sont particulièrement intéressants : ces chercheurs ont étudié la perte de cet herbicide à -37 °C $\pm$ 5 °C dans des échantillons de sol qui étaient emmagasinés en vue des dosages. Ils ont estimé que la demi-vie de la métribuzine dans un loam sableux fin qui contenait 0.5 $\mu g \cdot g^{-1}$ de métribuzine était de 282 jours à -37 °C. Bref, il est possible que des pertes subies durant l'entreposage soient à l'origine de certaines variations de demi-vies rapportées par d'autres chercheurs. Hatzios et Penner (1988) affirment que les résultats expérimentaux doivent être corrigés de façon à tenir compte des pertes en résidus dans les échantillons conservés pour toute durée. Toutefois, Brown et coll. (1984) affirment que la métribuzine peut être conservée dans l'eau jusqu'à 300 jours à -15 °C.

Eau et sédiments

Les données relatives à l'évolution de la métribuzine dans l'eau sont rares (tableau 3). La demi-vie indique généralement une persistance aquatique brève pour ce produit. Shaw et Flint (1971) ont rapporté qu'elle est de 6.5 jours à pH 7 dans l'eau d'un étang (aucun autre détail n'a été fourni). Dans des études en étang, la demi-vie de la métribuzine de qualité technique et de la formulation en poudre mouillable à 70 % a été évaluée à 2.5 et 6.5 jours, respectivement (données inédites de l'U.S. EPA). Ici encore, aucun détail n'a été fourni. La bioaccumulation est sans doute négligeable si on en juge par le faible coefficient de

partage octanol/eau du composé (tableau 1). La volatilisation de la métribuzine contenue dans l'eau ne constituerait pas un mécanisme important (faible pression de vapeur, tableau 1) (Muir, 1990).

Il y a peu de renseignements relatifs à l'adsorption de la métribuzine sur les sédiments aquatiques. Frank et coll. (1979) n'ont pas trouvé de métribuzine dans 45 échantillons de matières en suspension prélevés dans 12 cours d'eau de l'Ontario qui se jetaient dans les Grands Lacs, entre 1974 et 1976 (seuil de détection de 0.05 $\mu g \cdot g^{-1}$).

Certains chercheurs ont fait paraître des résultats relatifs à l'adsorption de cet herbicide sur les parois des contenants utilisés au cours des essais biologiques. Ce mécanisme peut influencer les dosages des résidus par un abaissement de la concentration réelle du composé dans les essais biologiques. Sharom et Solomon (1981) ont trouvé que 0.22 % ± 0.3 % de la métribuzine présente initialement (1348 $\mu g \cdot L^{-1}$) était adsorbée sur le verre, mais que 45.63 % ± 7 % était adsorbée sur les parois des contenants en chlorure de polyvinyle. L'atrazine était adsorbée de la même façon sur ces deux surfaces (Sharom et Solomon, 1981). Toutefois, Brown et coll. (1984) signalent que leurs données montrent que ni la métribuzine ni le DADK et le bromoxynil en solution jusqu'à 300 $\mu g \cdot L^{-1}$ sont adsorbés de manière importante par le verre ou par le polyéthylène à densité élevée (Brown et coll., 1984, p. 199–200).

ANALYSE

Sources d'approvisionnement en eau potable

Recommandation

En 1989, Santé et Bien-être social Canada proposait une concentration maximale admissible de 60 $\mu g \cdot L^{-1}$ pour la métribuzine (Santé et Bien-être social Canada, 1989). Cette valeur est basée sur une dose journalière admissible de 0.0083 $mg \cdot kg^{-1}$ en poids corporel, obtenue à la suite d'une étude de 2 ans sur la nutrition des chiens (Santé et Bien-être social Canada, données inédites). Parmi les effets observés à des concentrations plus élevées pendant cette étude, mentionnons des réductions dans la croissance du poids corporel et la consommation alimentaire, une croissance du poids de la thyroïde, de la bile et du foie par rapport au poids corporel, et une croissance de l'incidence et de la sévérité des gouttelettes de mucopolysaccharide dans la périphérie lobulaire du foie (K. Hughes, 1989, Santé et Bien-être social Canada, comm. pers.).

L'Environmental Protection Agency américaine fixe à 175 $\mu g \cdot L^{-1}$ la dose maximale admissible de métribuzine pour toute la vie (U.S. EPA, 1987). Selon Wnuk et coll. (1987) cette recommandation s'appuie sur des concentrations relatives à la toxicité chronique, non cancinogène, qui paraît ne représenter aucun risque appréciable d'effets nocifs pendant toute la vie (dans le cas d'une substance qui a probablement ou certainement des effets carcinogènes chez l'homme, la recommandation d'une dose pour toute la vie est la concentration 0). L'U.S. EPA (1987) fixe à 4.5 $mg \cdot L^{-1}$ (soit 4500 $\mu g \cdot L^{-1}$) la limite quotidienne pour un enfant de 10 kg, à 4.5 $mg \cdot L^{-1}$ la limite sur 10 jours, et à 250 $\mu g \cdot L^{-1}$ pour les enfants et à 875 $\mu g \cdot L^{-1}$ pour les adultes la limite pour une période plus longue (environ 7 ans). L'U.S. EPA (1987) donne également une moyenne de concentration seuil pondérée sur le temps proposée par la American Conference of Governmental Industrial Hygienists de 5 $mg \cdot m^{-3}$ pour une inhalation répétée de métribuzine, d'après une étude sur des animaux et compte tenu d'un facteur de sécurité de 5. Les recommandations d'hygiène pour une période plus courte s'appuient sur une consommation d'eau potable contaminée uniquement et ne considèrent aucune autre source de consommation (p. ex. dans les aliments ou sur les aliments).

Concentrations dans l'eau potable

La contamination par la métribuzine des approvisionnements en eau potable est rare au Canada. Le ministère de l'Environnement de l'Ontario a effectué des relevés exhaustifs dans les ouvrages d'épuration municipaux en 1985 et 1986 (OMOE, 1987a, 1987b). En 1985, la métribuzine a été dosée dans 121 échantillons d'eau brute et 111 échantillons d'eau traitée prélevés dans huit ouvrages municipaux. Deux résultats positifs ont été relevés dans les eaux brutes : des concentrations de 0.8 et de 2.4 $\mu g \cdot L^{-1}$ de métribuzine ont été décelées dans la rivière Sydenham à Dresden (deux des 54 échantillons provenant de cette source). Aucune concentration de métribuzine n'a été relevée dans les échantillons d'eau traitée prélevés dans tous les sites. Sur les 1881 échantillons d'eau prélevés dans 351 puits étudiés en 1985, seuls 21 contenaient de la métribuzine. La concentration maximale observée était de 300 $\mu g \cdot L^{-1}$, mais la majorité des échantillons positifs (18 sur 21) affichait une concentration < 12 $\mu g \cdot L^{-1}$ (OMOE, 1987a). Les auteurs du rapport ne se sont pas prononcés sur la source de

l'intense contamination par la métribuzine dans le seul puits contaminé, mais ce puits, également fortement contaminé par d'autres pesticides, donne à penser qu'il a été exposé à un déversement ou à un mauvais usage des pesticides. Les auteurs insistent que leur étude comprenait des puits qui n'ont pas été choisis au hasard, mais pour assurer une représentation de puits privés susceptibles d'être contaminés par des pesticides (p. ex., des puits ordinaires peu profonds et des puits situés dans des pointes de sable trouvées dans des sols sableux de régions agricoles).

Au cours du relevé subséquent de 1986 (OMOE, 1987b), des critères stricts de sélection des emplacements ont été imposés de façon à éliminer tout échantillonnage de puits qui auraient pu être exposés à une contamination par le ruissellement comme ce fut le cas en 1985. Dans les 37 puits domestiques et les 5 puits municipaux de captage des eaux souterraines qui ont été choisis dans des régions de production intensive de maïs et de soya du sud de l'Ontario, aucune trace de métribuzine n'a été décelée (seuil de détection de 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$). Sur les 418 échantillons d'eau de surface brute prélevés dans 25 ouvrages d'épuration municipaux différents, on n'a trouvé de la métribuzine que dans trois endroits : à Alvinston et à Dresden, sur la rivière Sydenham, et dans la baie Mitchell, sur le lac Sainte-Claire. À chaque endroit, on n'a relevé qu'un seul résultat positif à l'état de traces ou à un niveau supérieur, soit, respectivement, des concentrations de 0.100, 1.700 et <0.080 $\mu g \cdot L^{-1}$. Aucune métribuzine n'a été détectée dans les 150 échantillons d'eau traitée. L'année suivante (1987), l'analyse des échantillons d'eau de surface n'a pas détecté de métribuzine (Frank et coll., 1990).

Élimination par traitement de l'eau

Les procédés classiques d'épuration (p. ex. chloruration) ne sont pas tout à fait efficaces pour éliminer la métribuzine dans les eaux contaminées (Miltner et coll., 1988; OMOE, 1987a, 1987b; Wnuk et coll., 1987; Frank et coll., 1990). L'ajout de charbon actif en poudre (CAP) ou en granules à des doses suffisamment élevées (40 à 50 $mg \cdot L^{-1}$ pour CAP [OMOE, 1987b]) peut réduire les concentrations de triazine dans les eaux traitées (OMOE, 1987a, 1987b; U.S. EPA, 1987; Frank et coll., 1990). Les traitements classiques de l'eau par coagulation et sédimentation à l'alun ($AlSO_4$ + KSO_4) peuvent permettre d'extraire plus de 50 % de la métribuzine contenue dans l'eau brute (U.S. EPA, 1987). L'U.S. EPA (1987) a conclu que le choix des méthodes de traitement pour l'élimination de la métribuzine contenue dans l'eau nécessite, dans chaque cas, une évaluation technique ainsi qu'une évaluation des facteurs économiques en jeu.

Organismes aquatiques d'eau douce

Bioaccumulation

La métribuzine ne semble pas être bioaccumulée dans les tissus des organismes aquatiques. Un rapport inédit de l'U.S. EPA indique que la métribuzine ne s'est pas accumulée dans les tissus de crapets arlequins conservés dans une eau qui contient 1.0 $mg \cdot L^{-1}$ du composé (aucun autre détail n'a été fourni). Cependant, il y a peu de données sur la concentration des résidus de la métribuzine dans les biotes. Ce composé a un faible potentiel prévu de bioaccumulation (log K_{ow} = 1.87; tableau 1). Kenaga (1980) a calculé des facteurs de bioconcentration de 11 et 4 selon la solubilité dans l'eau et le coefficient d'adsorption dans le sol de la métribuzine, respectivement. Roberts et coll. (1979) rapportent ne pas avoir détecté de résidus de la métribuzine dans des homogénats de poissons entiers appartenant aux espèces suivantes : barbotte brune (*Ictalurus nebulosus*), alose à gésier (*Dorosoma cepedianum*), marigane noire (*Pomoxis nigromaculatis*); ces sujets ont été prélevés dans le bassin hydrographique d'Hillman Creek en Ontario, en 1974, même si la métribuzine avait été trouvée à la concentration de 4.4 % dans des échantillons d'eau prélevés à cet endroit entre 1973 et 1975. On n'a pas détecté de métribuzine dans 37 échantillons de muscles de poisson (limite de détection de 0.04 $mg \cdot kg^{-1}$) pêché au Nouveau-Brunswick (Bailey, 1985).

Toxicité pour les organismes aquatiques

L'annexe C donne un résumé des renseignements relatifs à la toxicité de la métribuzine pour les organismes aquatiques. Les résultats indiquent que les plantes aquatiques ainsi que les algues sont beaucoup plus vulnérables aux effets toxiques de la métribuzine que les vertébrés. Certaines données de l'annexe C proviennent de sources secondaires (U.S. EPA, 1988; Verschueren, 1983) où il n'est pas fait description de la méthodologie d'évaluation de la toxicité. Les données de toxicité provenant de ces sources sont fournies à des fins de comparaison, mais elles n'ont pas été utilisées pour le calcul de la recommandation. Par exemple, Richardson et coll. (1979) ont étudié les effets de la métribuzine sur l'algue verte *Euglena gracilis*. Ces chercheurs ont observé une accélération de

l'absorption d'oxygène dans les cellules d'*Euglena* exposées à la métribuzine; ils ont conclu que cette réaction est peut-être attribuable à un découplage de la respiration dans ces cellules. La teneur en chlorophylle de cette algue a été réduite de 67 % par une exposition de 96 h à la métribuzine en concentration de 0.43 $mg \cdot L^{-1}$, et de 78 % par une exposition semblable à la concentration de 107 $mg \cdot L^{-1}$. En outre, la photosynthèse, mesurée selon l'évolution de l'oxygène, a été réduite de 50 % ou plus à des concentrations de métribuzine dépassant 0.193 $mg \cdot L^{-1}$, et elle a été totalement inhibée à la concentration de 0.43 $mg \cdot L^{-1}$ après 100 min d'exposition. Après une exposition de 96 h, toutefois, cette dernière concentration ne réduisait plus la photosynthèse que de 46 %, ce qui laisse croire au métabolisme des algues et à la détoxification de la métribuzine. Cette substance n'a eu aucun effet inhibiteur à long terme sur le nombre de cellules à toutes les concentrations étudiées (0.107 $mg \cdot L^{-1}$ à 107.1 $mg \cdot L^{-1}$). Malgré une baisse de concentration initiale, des cultures traitées à la métribuzine revenaient au niveau des populations témoins ou le dépassaient après 144 h d'exposition. Le transfert d'*Euglena*, d'un milieu traité à un milieu d'eau douce non traité, a résulté en une concentration accrue de chlorophylle, jusqu'à des valeurs égales ou supérieures à celles des témoins, après 144 h.

La croissance de cinq espèces d'algues terricoles et aquatiques exposées à de la métribuzine de qualité analytique et à ses analogues 6-isopropyl et 6-cyclohexyl a été évaluée par Arvik et coll. (1973). Plusieurs espèces d'algues vertes (*Chlorella vulgaris*, *Chlorococcum* sp., *Chlamydomonas* sp.) ainsi que l'algue bleue *Anabaena* sp., ont été exposées aux herbicides en bouillon nutritif à des concentrations de 0.05, 0.1, 0.5 et 1.0 $mg \cdot L^{-1}$. L'algue bleue *Schizothrix calcicola* a été exposée à des teneurs équivalentes dans une culture de sol. *Anabaena* sp. n'a pas eu de ralentissement de la croissance après l'application de 0.05 $mg \cdot L^{-1}$ de l'analogue 6-cyclohexyl. Après l'addition de 0.05 $mg \cdot L^{-1}$ de métribuzine, *Chlorella vulgaris* et *Chlamydomonas* sp. ont cessé de croître (d'après des mesures turbidimétriques) par rapport aux témoins. Exposée à 1.0 $mg \cdot L^{-1}$ de métribuzine ou de ses analogues, aucune des algues n'a grandi. Les auteurs ont établi à 0.05 $mg \cdot L^{-1}$ la concentration ayant le plus faible effet observé (LOEC) pour toutes les espèces et les trois herbicides. Cette LOEC a été établie à partir d'une inhibition importante de la croissance ($p = 0.05$) comparativement au groupe témoin.

Gadkari (1984, 1985) a étudié l'effet de la métribuzine sur une solution contenant une culture mixte de bactéries terricoles. À des concentrations de 50 et 100 $mg \cdot L^{-1}$, il n'y a pas eu d'effet retardateur exercé sur l'oxydation de l'ammoniaque par les bactéries (espèces non précisées). Cependant, aux deux concentrations, il est apparu une augmentation modérée de l'oxydation des nitrites. Gadkari (1987) a également ajouté de la métribuzine aux fioles de culture contenant les cyanobactéries *Anabaena cylindrica* et *Nostoc muscorum*. Lorsque *A. cylindrica* a été traitée à la métribuzine en concentration de 10 $mg \cdot L^{-1}$ pendant 4 jours (70 % ma), la chlorophylle a été éliminée et les cellules se sont décolorées (et toute croissance additionnelle est devenue impossible). *A. cylindrica* était la plus vulnérable à la métribuzine; en effet, même à 10 $mg \cdot L^{-1}$, la photosynthèse était interrompue immédiatement. Après 28 jours d'incubation, *A. cylindrica* n'avait pas surmonté l'effet inhibiteur de la métribuzine. Par ailleurs, *N. muscorum* était résistant à la métribuzine, cependant la raison de cette résistance n'a pas été signalée.

Avec l'algue bleu-vert *Anaceptis nidulans*, il y a inhibition complète de la croissance et de la photosynthèse de l'algue en phrase log par 1000 $\mu g \cdot L^{-1}$ de métribuzine technique. L'inhibition atteignait 93.5 % avec 500 $\mu g \cdot L^{-1}$ et 25 % avec 100 $\mu g \cdot L^{-1}$. Il n'y a pas d'inhibition à des concentrations de 10 et 1 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Eley et coll. 1983).

La LOEC pour la lenticule (*Lemna perpusilla*) a été évaluée à 10 $\mu g \cdot L^{-1}$ dans une série de bioessais effectués par Forney et Davis (1981). Les auteurs ont noté une inhibition significative ($p < 0.05$) de la croissance (31 %) et de la reproduction de *Lemna* exposée à une concentration de 10 $\mu g \cdot L^{-1}$. Même après 4 semaines de croissance, la métribuzine ajoutée à raison de 10 $\mu g \cdot L^{-1}$ au début dans les contenants d'essais inhibait encore la croissance (importance de l'inhibition non signalée) de nouvelles lenticules ajoutées à la solution après le retrait des lenticules d'origine. Comparativement à la demi-vie aquatique signalée pour la métribuzine (6.5 jours) (Shaw et Flint, 1971), l'herbicide est apparu très persistant dans les conditions adoptées pour cette expérience, mais les auteurs ne suggèrent aucun mécanisme pour expliquer cet écart. (La concentration de métribuzine dans l'eau au dixième jour n'a pas été mesurée.) Cependant, les auteurs signalent que les chercheurs utilisent la lenticule comme organisme vulnérable dans leurs bioessais d'inhibition de la photosynthèse par les herbicides dans l'eau.

Les valeurs de la CL_{50} associées à la toxicité aiguë de la métribuzine pour certains copépodes et poissons d'eau douce ont été relevées (U.S. EPA, 1988; Worthing et Walker, 1987; Mayer et Ellersieck, 1986). L'U.S. EPA (1988) affirme que la métribuzine est modérément toxique pour les poissons et les invertébrés d'eau douce et légèrement toxique pour la crevette (U.S. EPA, 1988, p. 532). La CL_{50} 96 h la plus faible pour le poisson était de 42 $mg \cdot L^{-1}$ chez la truite arc-en-ciel (*Salmo gairdneri*). Une CL_{50} 48 h de 150 $mg \cdot L^{-1}$ a été relevée dans une culture mixte de copépodes *Diaptomus mississippiensis* et *Eucyclops agilis* (Naqvi et coll., 1981). Toutes les valeurs données pour la CL_{50} étaient de beaucoup supérieures aux concentrations qui risquent d'être relevées dans le milieu, sauf après un grave déversement. L'inhibition de la croissance des plantes aquatiques par la métribuzine se produit à des concentrations plus faibles que celles qui affectent les invertébrés et les poissons, ce qui est conforme aux caractéristiques herbicides de ce composé (annexe C).

Recommandation

Il existe peu de données sur la toxicité aquatique de la métribuzine. La majorité des documents disponibles porte sur l'évolution de l'herbicide dans le milieu, notamment dans le cadre des applications agricoles et du potentiel de persistance des résidus phytotoxiques. Les concentrations relevées dans les systèmes de drainage superficiels et souterrains dans les champs cultivés sont faibles et les teneurs qui en résultent dans les cours d'eau récepteurs ne sont généralement pas détectables. Les données sur l'évolution de la métribuzine dans l'eau sont particulièrement minces. Il est à prévoir que la demi-vie dans l'eau est inférieure à 6 mois; (une étude sur la demi-vie de 6.5 jours d'un étang a été publiée [Shaw et Flint, 1971]) toutefois, les résidus contenus dans les sédiments peuvent persister plus longtemps. Il n'est signalé nulle part que cet herbicide est accumulé jusqu'à des concentrations élevées dans les organismes aquatiques.

L'exposition des organismes aquatiques à la métribuzine dans l'eau qui s'écoule dans les bassins hydrographiques dans des régions agricoles, serait sans doute de courte durée et serait associée à des périodes de ruissellement qui suivraient de peu l'application de la métribuzine au sol. Toutefois, on ne peut exclure l'exposition chronique à des sédiments contaminés. D'après les données sur l'exposition sublétale de la monocotylédone *Lemna perpusilla* (Forney et Davis, 1981) la concentration provisoire recommandée pour la protection de tous les organismes d'eau douce contre une contamination par la métribuzine est de 1.0 $\mu g \cdot L^{-1}$. Cette valeur a été obtenue en appliquant un facteur de sécurité de 0.1 (CCMRE, 1987) à la LOEC de 10 $\mu g \cdot L^{-1}$ établie pour la monocotylédone *L. perpusilla*, la plante aquatique la plus vulnérable testée. Elle correspond à la moitié de la concentration de métribuzine qui aurait pour effet d'inhiber de 1 % la croissance de *L. perpusilla*; cet effet ne serait probablement ni importante du point de vue biologique, ni détectable en laboratoire ou sur le terrain (Forney et Davis, 1981, p. 682). Cependant, à cause des données limitées sur les effets de la métribuzine sur les producteurs primaires ainsi que sur d'autres organismes aquatiques, et aussi à cause des écarts dans les données sur la persistance aquatique, cette recommandation n'est que provisoire.

Les valeurs associées à la toxicité de la métribuzine pour le poisson sont au-dessus de la limite de la recommandation (annexe C). Parmi les valeurs données pour la CL_{50} 96 h il y a les suivantes : pour le crapet arlequin, 80 $mg \cdot L^{-1}$ à > 100 $mg \cdot L^{-1}$; pour la truite arc-en-ciel, 42 à 76 $mg \cdot L^{-1}$; pour le rasbora, 140 $mg \cdot L^{-1}$; pour la barbue de rivière, > 100 $mg \cdot L^{-1}$ (Worthing et Walker, 1987; Mayer et Ellersieck, 1986).

Lacunes des données

Il faut plus de renseignements sur les concentrations résiduelles de métribuzine que l'on peut trouver dans les poissons après une contamination de l'eau par l'herbicide. Il n'existe pas d'étude de microcosmes sur l'évolution de la métribuzine dans l'écosystème aquatique et il y a peu d'information sur l'évolution de ce composé dans l'eau.

Il existe peu de données sur la toxicité de la métribuzine sur les organismes trophiques inférieurs. Le mode d'action de cet herbicide entraîne le risque d'effets nuisibles sur la communauté de production aquatique primaire. Ces organismes étant d'une présence assez importante dans les écosystèmes aquatiques, il faudra étudier plus profondément la toxicité de la métribuzine pour le phytoplancton. Il manque aussi des données sur les effets directs ou secondaires des faibles concentrations de la métribuzine si la production primaire ou le mode d'oxygène dissous dans les réseaux aquatiques sont touchés par des effets nuisibles.

Une étude statistique (Forney et Davis, 1981) montre que la persistance de la phototoxicité de la

métribuzine a duré pendant 4 ans. Cette hypothèse montrerait la possibilité d'une persistance plus longue que celle de la demi-vie de 6.5 jours d'un étang (Shaw et Flint, 1971) ou la présence de métabolites toxiques à la suite de la dégradation de la métribuzine dans l'eau. Il faut étudier davantage la question de dégradation et de persistance de la métribuzine pour expliquer cet écart.

Utilisation de l'eau en agriculture

Abreuvement du bétail

Toxicité pour le bétail et le biote associé

Une recommandation applicable à la métribuzine dans l'eau destinée à l'abreuvage des animaux d'élevage doit être calculée sur la toxicité de cette substance pour les mammifères et les oiseaux. Les données disponibles relatives à des espèces de laboratoire, notamment des rongeurs et le chien, indiquent que la métribuzine est peu toxique lorsqu'elle est administrée par voie orale, épidermique et respiratoire. Il n'est fait mention nulle part d'une intoxication d'animaux à l'état sauvage ni d'accumulation de la métribuzine dans les tissus des mammifères. Le tableau 4 donne un résumé de la toxicité aiguë et chronique de la métribuzine pour les animaux.

Toxicité aiguë et chronique—Tomaszewski et coll. (1985, 1986) ont établi la DL_{50} de la métribuzine administrée par voie orale à 250 $mg \cdot kg^{-1}$ chez le cobaye. Dans cette étude, on administrait une dose de 82.5 $mg \cdot kg^{-1}$ de métribuzine directement dans la cavité gastrique de 40 cobayes, six fois par semaine pendant 30 ou 90 jours. Les animaux ont toléré cette intoxication jusqu'au vingtième jour de traitement; c'est ensuite qu'il y a eu une détérioration de leur santé, notamment une perte de poids. Après 90 jours, le foie des animaux traités était congestionné et des

Tableau 4. Toxicité aiguë et chronique de la métribuzine pour les mammifères et les oiseaux

Espèce	Voie	Paramètre	Concentration
Aiguë			
Rat	orale	DL_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ poids total)	2200-2345 (mâles) 1090-1206 (femelles)
Souris	orale	DL_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ poids total)	698-711
Cobaye	orale	DL_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ poids total)	245-274
Rat	épidermique	DL_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ poids total)	>20 000
Colin	orale	DL_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ poids total)	164-168
Rat	inhalation	NOEL-3 sem. (6 h par jour, 5 jours par sem.	31 $mg \cdot m^{-3}$
Rat, souris	inhalation	pas de mortalité, exposition 4 h	860-892 $mg \cdot m^{-3}$
Rat	inhalation	CL_{50} 1 h	>20 $mg \cdot L^{-1}$
Chronique			
Rat	orale	NOEL-2 ans ($mg \cdot kg^{-1}$ régime)	100
Chien	orale	NOEL-2 ans ($mg \cdot kg^{-1}$ régime)	100
Rat	orale	NOEL-2 ans ($mg \cdot kg^{-1}$ par jour régime)	20
Souris	orale	NOEL-2 ans ($mg \cdot kg^{-1}$ par jour régime)	120
Chien beagle	orale	NOEL-2 ans ($mg \cdot kg^{-1}$ par jour régime)	2.5

Sources : U.S. EPA 1987; Worthing et Walker, 1987, ACGIH 1986; Weed Science Society of America 1983.

cellules hépathiques étaient atteintes de dégénérescence et de nécrose. Des troubles de fonctionnement des cellules hépathiques apparaissaient au bout de 30 jours de traitement. Les auteurs en ont déduit que la métribuzine endommageait probablement les membranes plasmatiques des cellules hépathiques et inhibait la biosynthèse des hydrates de carbone et des protéines dans le foie, ce qui peut conduire à une déficience immunitaire progressive. Löser et Kimmerle (1972) ont noté que parmi les espèces qu'ils ont testées, le cobaye était le plus sensible à la métribuzine.

Bleeke et coll. (1985) ont également relevé des cas d'hépatotoxicité chez des souris traitées à des doses par voie intrapéritonéale de 200 $mg \cdot kg^{-1}$ ou plus de métribuzine. Les DL_{50} qu'ils ont obtenues pour une souris mâle albinos 24 h après une seule injection intrapéritonéale étaient de 210 $mg \cdot kg^{-1}$ (intervalle de confiance de 95 % = 85 à 275 $mg \cdot kg^{-1}$) pour la métribuzine et de 130 $mg \cdot kg^{-1}$ (i.c. = 95 à 160 $mg \cdot kg^{-1}$) pour la métribuzine désaminée. Ces chercheurs en ont déduit qu'apparemment, la toxicité de la métribuzine est partiellement attribuable à l'activation métabolique du composé en sulfoxyde électrophile. Ces sulfoxydes intermédiaires ont une forte réactivité (Hatzios et Penner, 1988). Une autre valeur pour la DL_{50} intrapéritonéale de 24 h pour la souris a été établie à 247 $mg \cdot kg^{-1}$ du poids corporel (Löser et Kimmerle, 1972).

La DL_{50} aiguë orale chez des souris traitées à la métribuzine a été établie entre 698 et 711 $mg \cdot kg^{-1}$ (Löser et Kimmerle, 1972). Chez le rat, la DL_{50} aiguë orale variait de 2200 à 2345 $mg \cdot kg^{-1}$ du poids corporel (Löser et Kimmerle, 1972). De la métribuzine ingérée avec des aliments par 10 rats blancs à raison de 110 $mg \cdot kg^{-1}$ du poids corporel pendant 15 jours a entraîné une congestion des viscères et une légère néphrite intersticielle parcellaire chez les animaux (Shihata et coll., 1985). Les DL_{50} associées à la toxicité orale aiguë chez les chats et les lapins se situaient au-dessus de 500 $mg \cdot kg^{-1}$ du poids corporel (Löser et Kimmerle, 1972).

La toxicité de la métribuzine par voie cutanée et par inhalation est faible. De la métribuzine de qualité technique et de la métribuzine en poudre mouillable à 50 % appliquée sur la peau abrasée de rats pendant 24 h à une dose effective de 20 000 $mg \cdot kg^{-1}$ du poids corporel n'a donné lieu à aucun symptôme toxique (Weed Science Society of America, 1983). L'application d'environ 500 mg de métribuzine à l'aide d'un tampon de coton hydrophile maintenu sur la peau interne des oreilles d'un lapin et sur l'avant-bras de huit volontaires humains pendant une période de 24 h n'a causé aucun dommage cutané observable (Löser et Kimmerle, 1972). Les mêmes auteurs signalent que la métribuzine formulée n'a causé aucune irritation oculaire chez les lapins et n'a pas sensibilisé la peau des rats traités. L'U.S. EPA (1987) mentionne que la métribuzine est un très léger irritant des yeux et de la peau chez le lapin. Dans des études d'inhalation, des rats mâles et femelles ont survécu à des traitements de pulvérisation de 20 000 $\mu g \cdot L^{-1}$ de métribuzine formulée (Weed Science Society of America, 1983). Des rats mâles exposés à 859 $mg \cdot m^3$ de métribuzine pendant 20 h sur une période de cinq jours ont survécu au traitement. Toutefois, les animaux ayant servi aux expériences affichaient des symptômes de toxicité résultant de leur exposition (on n'a rapporté aucun symptôme actuel) (Löser et Kimmerle, 1972).

Dans des essais de nutrition d'une durée de 2 ans sur des rats et des chiens beagle, la concentration sans effet observé (NOEL) s'élevait à 20 $mg \cdot kg^{-1}$ par jour et 2.5 $mg \cdot kg^{-1}$ par jour du poids corporel respectivement (U.S. EPA, 1985). La NOEL établie pour des chiens beagle auxquels on avait administré des doses orales de métribuzine de qualité technique pendant 90 jours s'élevait à 12.5 $mg \cdot kg^{-1}$ par jour (U.S. EPA, 1987). Löser et Kimmerle (1972) ont trouvé que des rats qui recevaient dans leur alimentation 1500 $mg \cdot kg^{-1}$ de métribuzine pendant 3 mois affichaient un poids corporel considérablement inférieur à celui des animaux témoins. Si les caractères chimiques de leur sang n'ont pas varié, on a quand même noté chez eux une hypertrophie de la thyroïde et du foie ainsi qu'une diminution générale du poids des viscères. À 150 $mg \cdot kg^{-1}$ dans l'alimentation (7.5 $mg \cdot kg^{-1}$ par jour), les rats femelles ont vue leur foie grossir. D'autres expériences d'alimentation sur 3 mois avec des concentrations de métribuzine jusqu'à 60 $mg \cdot kg^{-1}$ n'ont donné lieu à aucun changement chez des rats qui ingéraient, en moyenne, 0.81 mg de métribuzine par animal par jour. De la métribuzine administrée à des chiens par voie alimentaire pendant une période de trois mois à raison de 50, 150 et 500 $mg \cdot kg^{-1}$ n'a entraîné aucun effet indésirable observable (Löser et Kimmerle, 1972).

La DL_{50} orale aiguë pour les poules se situait au-delà de 1000 $mg \cdot kg^{-1}$ du poids corporel (Löser et Kimmerle, 1972) et à 164-168 $mg \cdot kg^{-1}$ du poids corporel pour le colin de Virginie (Worthing et Walker, 1987). Hatzios et Penner (1988) signalent que des

DL_{50} variant entre 500 et 1000 $mg \cdot kg^{-1}$ ont été relevées chez plusieurs espèces d'oiseaux, notamment les canards colverts, les canaris, les carouges à épaulette, les vachers à tête brune et les moineaux domestiques.

Carcinogénicité, tératogénicité et génotoxicité — Certains résultats d'études tératologiques effectuées avec la métribuzine ont été recensés (U.S. EPA, 1987). Dans une étude sur trois générations, des rats ont été nourris avec des aliments contenant de la métribuzine de qualité technique pendant l'accouplement, la gestation et la lactation. La métribuzine n'a eu aucun effet sur la fertilité, la lactation et le développement des petits à des doses allant jusqu'à 15 $mg \cdot kg^{-1}$ du poids corporel par jour. Aucune toxicité pour la mère ou pour le foetus n'a été observée après l'administration de doses orales de métribuzine à raison de 45 $mg \cdot kg^{-1}$ par jour ou moins à des lapins gravides. Aucune toxicité pour la mère ni aucun embryotoxicité ou effet tératogène n'ont été observés par suite de l'administration orale de métribuzine à des rats à des doses allant jusqu'à 100 $mg \cdot kg^{-1}$du poids corporel par jour (U.S. EPA, 1987).

Wnuk et coll. (1987, p. 33) ont tracé un sommaire des données de toxicité de la métribuzine recensées par l'U.S. EPA qui ont servi à la détermination de niveaux tolérables de consommation quotidienne. En considérant que les données sur les doses sont exprimées en milligrammes par kilogramme du poids corporel, dans le cas de la métribuzine, la NOEL était de 15 $mg \cdot kg^{-1}$; chez le rat, elle était de 100 $mg \cdot kg^{-1}$. Dans des essais de nutrition d'une durée de 2 ans chez des chiens, la NOEL était de 100 $mg \cdot kg^{-1}$; chez le rat, elle était de 300 $mg \cdot kg^{-1}$. Un essai d'oncogenèse de 2 ans a donné des résultats négatifs à 3200 $mg \cdot kg^{-1}$; un test sur la reproduction pendant 3 générations a conduit à une NOEL de 300 $mg \cdot kg^{-1}$.

La métribuzine ne pouvait pas déterminer un réseau de réglementation bactérienne touché par l'ADN endommagé dans des essais par *E. Coli* (Xu et Shurr, 1990). On l'appelle un composé génotoxique négatif.

Recommandation

En l'absence de données adéquates sur la toxicologie chronique et subaiguë de la métribuzine dans l'eau d'abreuvage des animaux d'élevage, il est difficile de calculer des recommandations sur la qualité de cette eau. Dans une étude inédite, l'EPA américaine signale que des bovins laitiers nourris avec des aliments contenant 10 $mg \cdot kg^{-1}$ de métribuzine pendant 30 jours n'ont produit aucun résidu détectable (limite de détection de 0.01 $mg \cdot kg^{-1}$) dans le lait entier, mais que les bovins de boucherie nourris avec le même régime également pendant 30 jours présentaient des résidus de 1.0 $mg \cdot kg^{-1}$ dans leur foie et de 0.17 $mg \cdot kg^{-1}$ dans leurs reins. Des poules nourries avec des aliments contenant 15 $mg \cdot kg^{-1}$ pendant 30 jours avaient des teneurs de 0.06 $mg \cdot kg^{-1}$ dans leurs graisses et leurs muscles, de 0.25 $mg \cdot kg^{-1}$ dans leur gésier, et de 0.04 $mg \cdot kg^{-1}$ dans leurs oeufs. Cependant, la métribuzine n'avait pas été administrée dans l'eau d'abreuvage. Par conséquent, en l'absence de données suffisantes, on suit la procédure du CCMRE (1987) qui consiste à adopter la valeur recommandée pour les approvisionnements en eau potable brute. La limite recommandée pour la métribuzine dans l'eau destinée à l'abreuvage des animaux d'élevage est donc de 80 $\mu g \cdot L^{-1}$.

Irrigation

On possède peu d'information sur les concentrations admissibles de métribuzine dans l'eau d'irrigation. L'U.S. EPA (1988) a émis une recommandation relative aux eaux souterraines pour restreindre l'utilisation de la métribuzine aux cultures de rotation afin de protéger les plantes vulnérables. Cet organisme donne une liste de normes de tolérance courantes variant entre 0.01 et 7 $mg \cdot L^{-1}$ pour la métribuzine, selon qu'il s'agit d'aliments, de nourriture destinée aux animaux ou de produits agricoles (la tolérance normale dans l'alimentation est de l'ordre de 3 $mg \cdot L^{-1}$). Les deux recommandations en vigueur pour la qualité de l'eau relatives aux triazines dans les eaux d'irrigation sont de 0.5 $\mu g \cdot L^{-1}$ (OMOE, 1984) et de 10 $\mu g \cdot L^{-1}$ (U.S. EPA, 1977). La limite établie par le ministère de l'Environnement de l'Ontario (OMOE, 1984) est basée sur la concentration à laquelle les triazines perturbent les jeunes cultures. Le mode d'action spécifique des triazines (inhibition de la photosynthèse) est à l'origine de la recommandation de l'EPA (1977).

Dans le cas des espèces végétales qui ne sont pas les cibles, Ratsch et coll. (1986) ont évalué la toxicité de la métribuzine pour la petite herbacée *Arabidopsis thaliana* au moyen d'un essai biologique portant sur l'ensemble du cycle biologique de la plante. La métribuzine a diminué considérablement le poids sec des organes végétatifs et le poids des grains mûrs. La vulnérabilité chimique, déterminée en fonction de la concentration qui supprime 50 % de la croissance, se manifestait à une teneur aussi

faible que 7.0 $\mu g \cdot L^{-1}$; le seuil de concentration avec effet observé s'élevait à 5.0 $\mu g \cdot L^{-1}$. Harrison et coll. (1987) ont constaté qu'en concentration de 300 $\mu g \cdot kg^{-1}$, la métribuzine perturbait gravement des clones de patates douces vulnérables.

Recommandation

Le ministère de l'Environnement de l'Ontario (OMOE, 1984) signale qu'en concentrations aussi faibles que 0.5 $\mu g \cdot L^{-1}$ les triazines (y compris la métribuzine) peuvent nuire aux jeunes cultures. Plusieurs études ont toutefois permis de montrer que la tolérance à la métribuzine des espèces cultivées peut être plus élevée (Frank et Beste, 1983; Gawronski, 1983; Chappell et Link, 1977; da Silva et Warren, 1976). Chappell et Link (1977), par exemple, ont observé que certains plants de tabac peuvent survivre à un traitement de 1.5 $g \cdot L^{-1}$ d'eau d'irrigation. En l'absence apparente de données suffisantes pour permettre de régler la question, on peut formuler pour la métribuzine une recommandation provisoire pour la qualité de l'eau au Canada de 0.5 $\mu g \cdot L^{-1}$ dans les eaux servant à l'irrigation, en se basant sur la valeur la plus faible à laquelle des effets toxiques peuvent se manifester (OMOE, 1984). Il est approprié de choisir une valeur faible pour cette recommandation, la métribuzine étant un agent d'inhibition photosynthétique, cela risque de compliquer l'utilité de l'eau.

Qualité des eaux pour les loisirs et l'esthétique

Recommandation

Il n'existe pas de concentration limite de métribuzine recommandée pour les eaux utilisées à des fins récréatives. Rien n'indique dans la documentation que la présence de cet herbicide dans l'eau pourrait nuire à la valeur esthétique de l'eau à des concentrations inférieures à celles qui se révèlent nocives en vue d'autres utilisations de l'eau.

Eau utilisée à des fins industrielles

Recommandation

Aucune limite n'est recommandée pour les approvisionnements en eau industrielle.

SOMMAIRE

Les recommandations sur la qualité de l'eau pour la métribuzine au Canada découlent d'une longue étude sur le pesticide de métribuzine (tableau 5). Il y a eu une recherche d'information générale sur la métribuzine, son usage et sa production, sa présence dans le milieu aquatique, sa persistance et sa dégradation. On a résumé l'analyse qui a mené à formuler les recommandations adoptées dans ce domaine.

Tableau 5. Recommandations sur la qualité de l'eau pour la métribuzine

Utilisations	Recommandations
Eau brute destinée à l'approvisionnement en eau potable	80 $\mu g \cdot L^{-1}$ (CMA)*
Organismes aquatiques d'eau douce	1 $\mu g \cdot L^{-1}$ (recommandation provisoire)
Utilisation de l'eau en agriculture	
Abreuvement du bétail	80 $\mu g \cdot L^{-1}$ (provisoire)
Irrigation	0.5 $\mu g \cdot L^{-1}$ (provisoire)
Qualité des eaux pour les loisirs et l'esthétique	Pas de recommandation
Eau utilisée à des fins industrielles	Pas de recommandation

*Recommandation pour la qualité de l'eau potable existante (Santé et Bien-être social Canada 1989).

REMERCIEMENTS

Les auteurs sont très reconnaissants, pour leur aide et leurs commentaires, aux membres du Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME); aux scientifiques d'Environnement Canada (M.C. Taylor et T.L. Pollock, Direction de la qualité des eaux; P. Mineau, Service canadien de la faune; M.T. Wan, C.S. Rodrigues et M. Constable, Protection de l'environnement); aux scientifiques de Pêches et Océans Canada (V. Zitko et D. Sergeant); et enfin aux scientifiques de Santé et Bien-être social Canada (G. Wood et K. Hughes).

RÉFÉRENCES

ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists). 1986. Documentation of the treshold limit values and biological exposure indices. 5th ed., American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Inc. Cincinnati, Ohio.

Agriculture Canada. 1989. Renseignements et information sur les produits antiparasitaires. Base de données RIPA (disque CCINFO). Produit par Agriculture Canada et distribué par le Centre canadien d'hygiène et de sécurité du travail (CD-ROM).

Albro, P.W., C.E. Parker, E.O. Abusteit, T.C. Mester, J.R. Hass, Y.S. Sheldon, et F.T. Corbin. 1984. Determination of the pK_a values of metribuzin and three of its metabolites : A comparison of spectrophotometric and potentiometric methods. J. Agric. Food Chem. 32: 212-217.

Allen, R., et A. Walker. 1987. The influence of soil properties on the rates of degradation of metamitron, metazachlor and metribuzin. Pestic. Sci. 18(2): 95-111.

Allen, R., et A. Walker. 1988. Effects of microbial inhibitors on the degradation rates of metamitron, metazachlor and metribuzin in soils. Pestic. Sci. 22(4): 297-305.

Arruda, J.A., M.S. Cringan, W.G. Layher, G. Kersh, et C. Bever. 1988. Pesticides in fish tissue and water from Tuttle Creek Lake, Kansas. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 41: 617-624.

Arvik, J.H., D.L. Hyzak, et R.L. Zimdahl. 1973. Effect of metribuzin and two analogs on five species of algae. Weed Sci. 21(3): 173-175.

Baker, D.B. 1985. Regional water quality impacts of intensive row-crop agriculture : A Lake Erie basin case study. J. Soil Water Conserv. 40(1): 125-132.

Bailey, H.S. 1985. 1983 Toxic chemical survey: A survey of nine impoundments in the Saint John River basin. IWD-AR-WQB-85-88. Région de l'Atlantique. Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Moncton, Nouveau-Brunswick. 48 p.

Ballerstedt, P.J., et P.A. Banks. 1982. Behaviour of alachlor (Lasso) and metribuzin (Sencor, Lexone) as affected by soil pH. Proc. South. Weed Sci. Soc. 35: 331 (résumé).

Banerjee, S., S. Yalkowski, et S. Valvani. 1980. Water solubility and octanol/water partition coefficients of organics. Limitations of the solubility-partition coefficient correlation. Environ. Sci. Technol. 14(10): 1227-1229.

Bartl, P., et F. Korte. 1975. Photochemisches und thermisches Verhalten des Herbizids Sencor (4-Amino-6-tert.-butyl-3-(methylthio)-1, 2, 4-triazin-5(4H)-on) als Festkörper und auf Oberflächen. Chemosphere 3: 173-176.

Bleeke, M.S., M.T. Smith, et J.E. Casida. 1985. Metabolism and toxicity of metribuzin in mouse liver. Pest. Biochem. Physiol. 23: 123-130.

Bouchard, D.C., T.L. Lavy, et D.B. Marx. 1982. Fate of metribuzin, metolachlor, and fluometuron in soil. Weed Sci. 30: 629-632.

Brown, D.F., L.M. McDonough, D.K. McCool, et R.I. Papendick. 1984. High-performance liquid chromatographic determination of bromoxynil, octanoate, and metribuzin in runoff water from wheat fields. J. Agric. Food Chem. 32: 195-200.

Brown, D.F., D.K. McCool, R.I. Papendick, et L.M. McDonough. 1985. Herbicide residues from winter wheat plots: Effect of tillage and crop management. J. Environ. Qual. 14(4): 521-532.

Büchel, K.H. 1972. Mechanisms of action and structure activity relations of herbicides that inhibit photosynthesis. Pestic. Sci. 3: 89-100.

CCMRE (Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement) 1987. Recommandations pour la qualité des eaux du Canada. Document préparé par le Groupe de travail sur les recommandations pour la qualité des eaux du Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement.

Chappell, W.E., et L.A. Link. 1977. Evaluation of herbicides in no-tillage production of burley tobacco (*Nicotiana tabacum*). Weed Sci. 25(6): 512-514.

Clair, T.A., H.J. O'Neil, et H.S. Bailey. 1987. Pesticide survey of the Dunk River and South West Brook basins: Prince Edward Island, 1985. IWL-AR-WQB-87-117. Région de l'Atlantique, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Moncton, Nouveau-Brunswick. 69 p.

Cohen, S.Z., C. Eiden, et M.N. Lorber. 1986. Monitoring ground water for pesticides. dans W.Y. Garner, R.C. Honeycutt et H.N. Nigg (éd.), Evaluation of Pesticides in Ground Water. p. 170-196. American Chemical Society Symposium Series, American Chemical Society, Washington D.C.

Conn, J.S., et J.S. Cameron. 1988. Persistence and carry-over of metribuzin and triallate in subartic soils. Can. J. Soil Sci. 68: 827-830.

da Silva, J.F., et G.F. Warren. 1976. Effect of stage of growth on metribuzin tolerance. Weed Sci. 24(6): 612-615.

Diawara, M.M., et P.A. Banks. 1990. Weed control in barley (*Hordem vulgare*) – no-till grain sorghum (*Sorghum bicolor*) production. Weed Sci. 38(1): 50-53.

Donigian, A.S. Jr., et R.F. Carsel. 1987. Modeling the impact of conservation tillage practices on pesticide concentrations in ground and surface waters. Environ. Toxicol. Chem. 6: 241-250.

Draber, W., K.H. Büchel, H. Timmler, et A. Trebst. 1974. Structure, activity, and selectivity of 1,2,4-triazinone Photosynthesis Inhibitors. Quantitative Studies. dans G.K. Kohn (éd.), Mechanism of pesticide action, p. 100-116. ACS Symposium Series 2. American Chemical Society, Washington, D.C.

Duke, W.B. 1964. The Decomposition of 2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine (atrazine) and related s-triazine herbicides by soil microorganisms. Thèse de maîtrise, Oregon State University. (Cité par Kaufman et Kearney 1970).

Eley, J.H., J.F. McConnell, et R.H. Catlett. 1983. Inhibition for metribuzin on growth and photosynthesis of the blue-green alga *Anacystis nidulans*. Environ. Exp. Bot. 23(4): 365-368.

Fedtke, C. 1972. Influence of photosynthesis-inhibiting herbicides on the regulation of crop plan metabolism. Pest. Biochem. Physiol. 2: 312-323.

Fedtke, C. 1979. Physiological responses of soybean (*Glycine max*) plants to metribuzin. Weed Sci. 27(2): 192-195.

Fedtke, C., et R.R. Schmidt. 1988. Selective action of the new herbicide 4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-(ethylthio)1,2,4-triazin-5(4H)-one in different wheat, *Triticum aestivum*, cultivars. Weed Sci. 36: 541-544.

Forney, D.R., et D.E. Davis. 1981. Effects of low concentrations of herbicides on submersed aquatic plants. Weed Sci. 29: 677-685.

Frank, J.R., et C.E. Beste. 1983. Effects of metribuzin placement on the foliage of tomato (*Lycopersicon esculentum*) and jimsonweed (*Datura stramonium*). Weed Sci. 31: 445-449.

Frank, R., et L. Logan. 1988. Pesticide and industrial chemical residues at the mouth of the Grand, Saugeen and Thames rivers, Ontario, Canada, 1981-85. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 17: 741-754.

Frank, R., B.S. Clegg, B.D. Ripley, et H.E. Braun. 1987. Investigations of pesticide contaminations in rural wells, 1979-1984, Ontario, Canada. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 16: 9-22.

Frank, R., B.S. Clegg, C. Sherman, et N.D. Chapman. 1990. Triazine and chloroacetamide herbicides in Sydenham River water and municipal drinking water, Dresden, Ontario, Canada, 1981-1987. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 19: 319-324.

Frank, R., G.J. Sirons, R.L. Thomas, et K. McMillan. 1979. Triazine residues in suspended solids (1974-1976) and water (1977) from the mouths of Canadian streams flowing into the Great Lakes. J. Great Lakes Res. 5(2): 131-138.

Frank, R., H.E. Braun, M. van Hove Holdrinet, G.J. Sirons, et B.D. Ripley. 1982. Agriculture and water quality in the Canadian Great Lakes basin: V. Pesticide use in 11 agricultural watersheds and presence in stream water, 1975-1977. J. Environ. Qual. 11(3): 497-505.

Frank, R., B.D. Ripley, H.E. Braun, B.S. Clegg, R. Johnston, et T.J. O'Neil. 1987. Survey of farm wells for pesticide residues, southern Ontario, Canada, 1981-1982, 1984. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 16: 1-8.

Friesen, G.H., et D.A. Wall. 1986. Tolerance of lentil (*Lens culinaris* Medik.) to herbicides. Can. J. Plant Sci. 66: 131-139.

Gadkari, D. 1984. Influence of the herbicides Goltix and Sencor on nitrification. Zentralbl Mikrobiol. 139: 623-631.

Gadkari, D. 1985. Influence of the herbicides Goltix and Sencor on nitrification processes in two soils. Zentralbl Mikrobiol. 140: 547-554.

Gadkari, D. 1987. Influence of the photosynthesis-inhibiting herbicides Goltix and Sencor on growth and nitrogenase activity of *Anabaena Cylindrica* and *Nosta Muscorum*. Biol. Fertil. Soils 3(3): 171-177.

Gawronski, S.W. 1983. Tolerance of tomato (*Lycopersicon esculentum*) cultivars to metribuzin. Weed Sci. 31: 525-527.

Glotfelty, D.E., A.W. Taylor, A.R. Insensee, J. Jersey, et S. Glenn. 1984. Atrazine and simazine movement to Wye River estuary. J. Environ. Qual. 13(1): 115-121.

Hance, R.J., et R.A. Haynes. 1981. The kinetics of linuron and metribuzin decomposition in soil using different laboratory systems. Weed Res. 21: 87-92.

Harper, S.S. 1988. Sorption of metribuzin in surface and subsurface soils of the Mississippi Delta region. Weed Sci. 36(1): 84-89.

Harrison, H.F. Jr., A. Jones, et P.D. Dukes. 1987. Heritability of metribuzin tolerance in sweet potatoes (*Ipomoea batatas*). Weed Sci. 35: 715-719.

Hatzios, K.K., et D. Penner. 1988. Metribuzin. Dans : P.C. Kearney et D.D. Kaufman (éd.). Herbicides. Chemistry, degradation and mode of action, vol. 3, pp. 191-243. New York, Marcel Dekker Inc.

Hyzak, D.L., et R.L. Zimdahl. 1974. Rate of degradation of metribuzin and two analogs in soil. Weed Sci. 22(1): 75-79.

Ivany, J.A., J.M. Sadler, et E.R. Kimball. 1983. Rate of metribuzin breakdown and residue effects on rotation crops. Can. J. Plant Sci. 63: 481-487.

Jarczyk, H.J. 1972. Migration of herbicides in different soil types. Pflanzenschutz-Nachr, 25(1): 3-20.

Jensen, K.I.N., J.A. Ivany, et E.R. Kimball. 1989. Effect of canopy and incorporation on metribuzin persistence in soils. Can. J. Soil Sci. 69: 711-714.

Johnson, H.P., et J.L. Baker. 1982. Field-to-stream transport of agricultural chemicals and sediment in an Iowa watershed. Part 1. Data base for model testing (1976-1978). PB82-254046. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia. 577 p.

Johnson, H.P., et J.L. Baker. 1984. Field-to-stream transport of agricultural chemicals and sediment in a Iowa watershed. Part 2. Data base for model testing (1979-1980). PB84-177419. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia. 462 p.

Kaufman, D.D., et P.C. Kearney. 1970. Microbial degradation of s-triazine herbicides. Residue Rev. 32: 235-265.

Kempson-Jones, G.F., et R.J. Hance. 1979. Kinetics of linuron and metribuzin degradation in soil. Pestic. Sci. 10: 449-454.

Kenaga, E.E. 1980. Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals. Ecotoxicol. Environ. Safety 4: 26-38.

Klepper, L.A. 1975. Inhibition of nitrite reduction by photosynthetic inhibitors. Weed Sci. 23: 188-190.

Ladlie, J.S., W.F. Meggitt, et D. Penner. 1976a. Effect of soil pH on microbial degradation, adsorption, and mobility of metribuzin. Weed Sci. 4(5): 477-481.

Ladlie, J.S., W.F. Meggitt, et D. Penner. 1976b. Effect of pH on metribuzin activity in the soil. Weed Sci. 24(5): 505-507.

Ladlie, J.S., W.F. Meggitt, et D. Penner. 1976c. Role of pH on metribuzin dissipation in field soils. Weed Sci. 24(5): 508-511.

Ladlie, J.S., W.F. Meggitt, et D. Penner. 1977a. Effect of atrazine on soybean tolerance to metribuzin. Weed Sci. 25(2): 115-121.

Ladlie, J.S., W.F. Meggitt, et D. Penner. 1977b. Effect of trifluralin and metribuzin combinations on soybean tolerance to metribuzin. Weed Sci. 25(1): 88-93.

LaFleur, K.S. 1980a. Metribuzin movement in soil columns : Observations and prediction. Soil Sci. 129(2): 107-114.

LaFleur, K.S. 1980b. Loss of pesticides from Congaree sandy loam with time: Characterization. Soil Sci. 130: 83-87.

Lay, M.M., et R.D. Ilnicki. 1974. The residual activity of metribuzin in soil. Weed Res. 14: 289-291.

Löser, E., et G. Kimmerle. 1972. Acute and subchronic toxicity of Sencor active ingredient. Pflanzenschutz-Nachr. 25: 186-209.

Machado, V.S., C.J. Arntzen, J.D. Bandeen, et G.R. Stephenson. 1978. Comparative triazine effects upon system II photochemistry in chloroplasts of two common lambsquarters (*Chenopodium album*) biotypes. Weed Sci. 26(4): 318-322.

Mangeot, B.L., F.W. Slife, et C.E. Rieck. 1979. Differential metabolism of metribuzin by two soybean (*Glycine max*) cultivars. Weed Sci. 27(3): 267-269.

Marriage, P.B., A.A. Hamill, et F.G. von Stryk. 1978. Response of soybean plants to metribuzin and interaction with atrazine residues. J. Environ. Sci. Health B13: 287-297.

Mayer, F.L., Jr., et M.R. Ellersieck. 1986. Manual of acute toxicity: Interpretation and data base for 410 chemicals and 66 species of freshwater animals. Resource Publ. 160, U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Washington, D.C. 574 p.

McEwen, F.L., et G.R. Stephenson. 1979. The use and significance of pesticides in the environment. New York, John Wiley and Sons Inc. (Cited in U.S. EPA 1987).

McGee, B. 1984. Survey of pesticide use in Ontario, 1983. Estimates of pesticides used on field crops, fruits, vegetables and in roadside weed control. Economics Information Report No. 84-05. Economics and Policy Coordination Branch, Ontario Ministry of Agriculture and Food, Toronto, Ontario. 39 p.

Miltner, R.J., D.B. Baker, T.F. Speth, et C.A. Frank. 1988. Treatment of seasonal pesticides in surface waters. NTIS/PB88-225008. U.S. Environmental Protection Agency, Drinking Water Research Division. Cincinnati, Ohio, 47 p.

Moorman, T.B., et S.S. Harper. 1989. Transformation and mineralization of metribuzin in surface and subsurface horizons of a Mississippi delta soil. J. Environ. Qual. 18(3): 302-306.

Moxley, J. 1989. Survey of pesticide use in Ontario, 1988. Estimates of pesticides used on field crops, fruits and vegetables. Economics Information Report No. 84-05. Economics and Policy Coordination Branch, Ontario Ministry of Agriculture and Food. Toronto, Ontario. 40 p.

Muir, D.C., et B.E. Baker, 1976. Detection of triazine herbicides and their degradation products in tile-drain water from fields under intensive corn (Maize) production. J. Agric. Food Chem. 24(1): 122-125.

Muir, D.C.G. 1990. Persistence and transformation in water and sediments. Dans R. Grover (éd.) Environmental chemistry of herbicides. Vol. 2. Boca Raton, Floride. CRC Press Inc.

Naqvi, S.M., T-S. Leung, et N.Z. Naqvi. 1981. Toxicities of paraquat and metribuzin (Sencor) herbicides to the freshwater copepods, *Eucylops agilis* and *Diaptomus mississippiensis*. Environ. Pollut. (Series A) 26: 275–280.

Nicholls, P.H., A. Walker, et R.J. Baker. 1982. Measurement and simulation of the movement and degradation of atrazine and metribuzin in a fallow soil. Pestic. Sci. 12: 484–494.

OMOE (Ontario Ministry of the Environment). 1984. Water management. Goals, policies and implementation procedures of the Ministry of the Environment. Novembre 1978. Révisé en mai 1984. 70 p.

OMOE (Ontario Ministry of the Environment). 1987a. Pesticides in Ontario drinking water – 1985. Août 1987. Ontario Ministry of the Environment, Toronto, Ontario. 37 p.

OMOE (Ontario Ministry of the Environment). 1987b. Pesticides in Ontario drinking water – 1986. Novembre 1987. Ontario Ministry of the Environment, Toronto, Ontario. 104 p.

O'Neill, H.J., et H.S. Bailey. 1987. 1986 New Brunswick pesticide survey: A survey of three streams draining agricultural areas. IW/L-AR-WQB-87-132. Région de l'Atlantique, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Moncton, Nouveau-Brunswick. 47 p.

O'Neill, H.J., T.L. Pollock, H.S. Bailey, P. Milburn, J.E. Richards, et C. Gartley. 1988. New Brunswick subsurface drainage project: A study of water quality effects of intensive agricultural production. Interim Report. Projet du 1er avril 1987 au 31 mars 1988. IW/L-AR-WQB-88-141. Région de l'Atlantique, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Moncton, Nouveau-Brunswick. 66 p.

Ontario Ministry of Agriculture and Food. 1988. 1989 Guide to weed control. Publication 75. RV-II-88-62M. Ontario Ministry of Agriculture and Food, Queen's Printer for Ontario, Toronto (Ontario) 205 p.

Pawlak, J.A., J.J. Kells, M. Barrett, et W.F. Meggitt. 1987. Effect of atrazine residue on soybean growth under three tillage systems and various herbicides. Weed Technol. 1(2): 140–144.

Peek, D.C., et A.P. Appleby. 1989. Phytotoxicity, adsorption, and mobility of metribuzin and its ethylthio analog as influenced by soil properties. Weed Sci. 37: 419–423.

Peter, C.J., et J.B. Weber. 1985. Adsorption, mobility and efficacy of metribuzin as influenced by soil properties. Weed Sci. 33(6): 868–873.

Pettygrove, D.R., et D.V. Naylor. 1985. Metribuzin degradation kinetics in an organically amended soil. Weed Sci. 33(2): 267–270.

Ratliff, R.L., et T.F. Peeper. 1987. *Bromus* control in winter wheat (*Triticum aestivum*) with the ethylthio analog of metribuzin. Weed Technol. 1(3): 235–241.

Ratsch, H.C., D.J. Johndro, et J.C. McFarlane. 1986. Growth inhibition and morphological effects of several chemicals in *Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh. Environ. Toxicol. Chem. 5(1): 55–60.

Reiss, R., F. Perron, J. Paré, et R. St-Jean. 1984. Les pesticides en Agriculture au Québec en 1982. Environnement Canada/Ministère de l'Environnement du Québec EN40-319-1984F. Ministère des Approvisionnements et Services Canada, Ottawa (Ontario). i × + 134 p.

Richards, R.P., J.W. Kramer, D.B. Baker, et K.A. Krieger. 1987. Pesticides in rainwater in the northeastern United States. Nature (Londres) 327(6118): 129–131.

Richardson, J.T., R.E. Frans, et R.E. Talbert. 1979. Reactions of *Euglena gracilis* to fluometuron, MSMA, metribuzin and glyphosate. Weed Sci. 27(6): 619–624.

Ripley, B.D., B.S. Clegg, et R. Frank. 1986. Survey of triazine and chloroacetamide herbicides in well water in Ontario, Canada, 1985. Proc. 6th Internat. cong. Pest. Chem. (IUPAC) 10–15 août 1986 : 5F–07, (résumé).

Roberts, G.C., G.J. Sirons, R. Frank, et H.E. Collins. 1979. Triazine residues in a watershed in southwestern Ontario (1973–75). J. Great Lakes Res. 5(3–4): 246–255.

Roller, N.F. 1979. Survey of pesticide use in Ontario, 1978. Economics Branch, Ontario Ministry of Agriculture and Food, Toronto, Ontario.

Santé et Bien-être social Canada. 1989. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada 4e éd. Document préparé par le sous-comité fédéral-provincial sur l'eau potable du Comité consultatif fédéral-provincial de l'hygiène du milieu et du travail. 25 p.

Savage, K.E. 1976. Adsorption and mobility of metribuzin in soil. Weed Sci. 24(5): 525–528.

Savage, K.E. 1977. Metribuzin persistence in soil. Weed. Sci. 25(1): 55–59.

Savage, K.E. 1980. Metribuzin persistence on the soil surface. Proc. South. Weed Sci. Soc. 33: 288 (résumé).

Scott, H.D. 1975. Movement of pesticides in the soil water fertilizer system. NTIS PB-281 498. Report for the Office of Water Research and Technology, Water Resources Research Centre, Arkansas University. 101 p.

Scott, H.D., et R.F. Paetzold. 1978. Effects of soil moisture on the diffusion coefficients and activation energies of tritiated water, chloride and metribuzin. Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 23–27.

Seatech Investigation Services Ltd. 1988. Pesticide retail inventory for Nova Scotia and Prince Edward Island. Rapport pour le Service de protection de l'environnement, Environnement Canada, Dartmouth, Nouvelle-Écosse. Non paginé.

Selim, S.A., S.W. O'Neal, M.A. Ross, et C.A. Lembi. 1989. Bioassay of photosynthetic inhibitors in water and aqueous soil extracts with Eurasian watermilfoil (*Myriophyllum spicatum*). Weed Sci. 37(6): 810–814.

Shanks, G. 1987. Pesticide usage in New Brunswick 1986. Environmental Protection Branch, Municipal Affairs and Environment, Province du Nouveau-Brunswick, Frederiction, Nouveau-Brunswick. 31 p.

Shanks, G. 1988. Pesticide usage in New Brunswick 1987. Environment Protection Branch, Municipal Affairs and Environment, Province du Nouveau-Brunswick, Fredericton, Nouveau-Brunswick. 32 p.

Sharom, M.S., et K.R. Solomon. 1981. Adsorption and desorption of permethrin and other pesticides on glass and plastic materials used in bioassay procedures. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 38: 199–204.

Sharom, M.S., et G.R. Stephenson. 1976. Behaviour and fate of metribuzin in eight Ontario soils. Weed Sci. 24(2): 153–160.

Shaw, H.R., et D.R. Flint. 1971. Stability of Bay 94337 in aqueous systems. Chemagro Report No. 29 143. Janvier 1971. Inédit. (Cité par Jarczyk 1972).

Shaw, D.R., T.F. Peeper, et D.L. Nofziger. 1985. Comparison of chlorophyll fluorescence and fresh weight as herbicide bioassay techniques. Weed Sci. 33(1): 29–33.

Shaw, D.R., T.F. Peeper, et R.L. Westerman. 1986. Persistence of phytotoxicity of metribuzin and its ethylthio analog. Weed Sci. 34(3): 409–12.

Sheets, T.J., et L.L. Danielson. 1960. Herbicides in soils. Dans : The nature and fate of chemicals applied to soils, plants and animals. (ARS-20). U.S. Department of Agriculture, Washington, D.C. p. 170. (Cité dans Kaufman et Kearny, 1970.)

Shihata, I.M., N.R.A. Hassan, et S.A. Regal. 1985. Toxic and pathological effects of some herbicides after oral administration in white rats. Vet. Med. J. 33(2): 253-260.

Smith, A.E. 1982. Herbicides and the soil environment in Canada. Can. J. Soil Sci. 62(3): 433-460.

Smith, A.E. 1985. Persistence of triazine herbicides in Canadian soils. Can. J. Plant Sci. 65: 811-818 (résumé).

Smith, A.E., et B.J. Hayden. 1982. Comparison of the persistence of EPTC, metribuzin, and propanil in Saskatchewan field soils. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 29: 243-247.

Smith, A.E., et A. Walker. 1989. Prediction of the persistence of the triazine herbicides atrazine, cyanazine and metribuzin in Regina heavy clay. Can. J. Soil Sci. 69: 587-595.

Smith, A.E., D.C.G. Muir, et R. Grover. 1982. The triazine herbicides dans : A.S.Y. Chan et B.K. Afghan (éd.), Analysis of pesticides in water, Volume III, Boca Raton, Floride : CRC Press. pp. 213-239.

Smith, S., et G.H. Willis. 1985. Movement of pesticides in soil columns as affected by anhydrous ammonia. Environ. Toxicol. Chem. 4: 425-434.

Street, J.E., G. Wehtje, R.H. Walker, et M.G. Patterson. 1987. Effects of adjuvants on behaviour of metribuzin in soil and soybean injury. Weed Sci. 35: 422-426.

Tomaszewski, J., K. Zwierz, Z. Mnich, et C. Jezyna. 1985. Carbohydrate, protein and glycoprotein metabolism by the guinea-pig liver in chronic metribuzin poisoning. Acta Biol. Hung. 36(1): 15-23.

Tomaszewski, J., K. Zwierz, B. Musiatowicz, et C. Jezyna. 1986. Liver histology in chronic metribuzin poisoning of the guinea-pig. Acta Biol. Hung. 37(2): 121-128.

Tooby, T.E., P.A. Hursey, et J.S. Alabaster. 1975. Acute toxicity of 102 pesticides and miscellaneous substances to fish. Chem. Ind. (Londres). 12: 523-526.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1977. Sivilculture and chemicals and protection of water quality. PB 271 923/5. U.S. Environmental Protection Agency, Region X, Seattle, Washington. 224 p.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1985. Guidance for the reregistration of pesticide products containing metribuzin as the active ingredient. PB86-174216. Environmental Protection Agency. Office of Pesticide Programs. Washington, D.C. 152 p.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1987. Metribuzin. Health advisory. Dans : Health advisories for 50 pesticides. pp. 587-602. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1988. Metribuzin. Fact sheet number 53 Dans : U.S. Environmental Protection Agency, Pesticide fact handbook. pp. 531-540. Park Ridge, New Jersey. Noyes Data Corp.

Vega, L.A., L. Substation, et P.L. Chavarria. 1973. Mobility and persistence of atrazine and metribuzin in four soils from Puerto Rico. J. Agric. Univ. P.R., 1973: 379-380.

Verschueren, K. 1983. Handbook of environmental data on organic chemicals. 2e édition. New York: Van Nostrand Reinhold Company. 1310 p.

Walker, A. 1978. Simulation of the persistence of eight soil-applied herbicides. Weed Res. 18: 305-313.

Warnes, D.D., R.N. Anderson, et R.E. Strucker. 1977. Dissipation of metribuzin as affected by soil pH and tillage. Proc. Annu. Meet. North Cent. Weed Control Conf. 32: 43-47.

Wauchope, R.D. 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields – a review. J. Environ. Qual. 7(4): 459-472.

Wauchope, R.D., et R.A. Leonard. 1980. Maximum pesticide concentration in agricultural runoff: A semiempirical prediction formula. J. Environ. Qual. 9(4): 665-672.

Wauchope, R.D., K.E. Savage, et E.B. Hollingsworth. 1977. Trifluralin, metribuzin and MSMA in surface water from a Mississippi delta field. Abstr. Weed Sci. Amer. 1977: 60. (Cité dans Wauchope et Leonard 1980).

Weber, J.B. 1980. Ionization of buthidazole, Vel 3510, tebuthiuron, fluiridone, metribuzin and prometryn. Weed Sci. 28(5): 467-474.

Webster, G.R.B., et G.J. Reimer. 1976a. Cold storage degradation of the herbicide metribuzin in field soil samples awaiting analysis. Pestic. Sci. 7: 292-300.

Webster, G.R.B., et G.J. Reimer. 1976b. Field degradation of the herbicide metribuzin and its degradation products in a Manitoba sandy loam soil. Weed Res. 16: 191-196.

Webster, G.R.B., L.P. Sarna, et S.R. Macdonald. 1978. Nonbiological degradation of the herbicide metribuzin in Manitoba soils. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 20: 401-408.

Weed Science Society of America. 1983. Herbicide handbook. 5e édition. Weed Science Society of America. Champaign, Illinois.

Wnuk, M., R. Kelley, G. Breuer, et L. Johnson. 1987. Pesticides in water supplies using surface water sources. NTIS PB88-136916. Iowa Department Natural Resources, Des Moines, Iowa. 43 p.

Worthing, C.R., et S.B. Walker (éd.). 1987. The pesticide manual. A world compendium. 8e édition. British Crop Protection Council, Thornton Heath, U.K. 1081 p.

Xu, H.H., et K.M. Schurr. 1990. Genotoxicity of 22 pesticides in the microtitration SOS chromotest. Toxic. Assess. 5: 1-14.

Annexe A

Concentrations de la métribuzine dans l'eau, les sédiments et le biote

Tableau A-1. Concentrations des résidus de la métribuzine dans l'eau, les sédiments et le biote

Échantillon	Emplacement	Moyenne de concentration	Plage	Nombre d'échantillons	Années	Référence
Eau de surface	Drainage, Hillman Creek, sud-ouest de l'Ontario, bassin hydr. agricole	—	<0.1–22.0 $\mu g \cdot L^{-1}$	Détecté dans 16 des 360 échantillons (4.4 %)	1973–1974	Roberts et coll., 1979.
Eau de surface	11 bassins hydr. agricoles—sud de l'Ontario	0.02 $\mu g \cdot L^{-1}$	ND*–1.4 $\mu g \cdot L^{-1}$	—	1975–1976	Frank et coll., 1982.
		0.02 $\mu g \cdot L^{-1}$	ND–1.2 $\mu g \cdot L^{-1}$	—	1976–1977	
Eau de surface	Embouchures de 92 cours d'eau, surtout dans le sud de l'Ontario, qui s'écoulent dans les Grands Lacs	(un seul cours d'eau, la rivière Ruscom, contenait des résidus en conc. détectable, soit 0.4 $\mu g \cdot L^{-1}$)	—	92	juillet 1977	Frank et coll., 1979.
Eau souterraine	2 puits en milieu rural, sud de l'Ontario, sols minéraux	—	ND–42 $\mu g \cdot L^{-1}$ (seuil dét. = 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$) Conc. maximum attribuable à un dévers. dans un puits ordinaire de 33 m en sol argileux. Disparition avec le temps : 25 nov. 84 — 42 $\mu g \cdot L^{-1}$ 4 avr. 85 — 2.0 9 juill. 85 — 1.9 13 août 85 — 0.8 22 août 85 — 1.6	Détecté dans une des 91 fermes recensées alors que 16 des fermes avaient utilisé l'herbicide.	1984	Frank, Ripley, et coll., 1987.
Eau de surface	2 bassins hydr. agricoles dans le nord-ouest de l'Ohio, rivières Maumee et Sandusky	1.53 $\mu g \cdot L^{-1}$	ND–4.9 $\mu g \cdot L^{-1}$	Détectés dans 34 des 39 échantillonss (87.2 %).	1984	Miltner et coll., 1988.

* ND = non detectés

Tableau A-1. Suite

Échantillon	Emplacement	Moyenne de concentration	Plage	Nombre d'échantillons	Années	Référence
Eau de surface	Éch. d'eau à l'entree d'une usine de traitement de l'eau	0.89 $\mu g \cdot L^{-1}$	ND–3.5 $\mu g \cdot L^{-1}$	Détectés 11 jours d'éch. sur 17	1984	Miltner et coll., 1988.
Eau souterraine	Puits de ferme suspectés de contamination, sud de l'Ontario	—	ND—187 $\mu g \cdot L^{-1}$ (seuil détection = 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$)	Détectés dans 2 des 160 puits suspectés de contamination. Les deux résultats positifs attribués à des déversements.	1979–1984	Frank, Clegg, et coll., 1987.
			Puits 1—pompage ininterrompu pendant 20 jours, ensuite par intermittence (puits ordinaire de 6 m) : jour 5 — 187 $\mu g \cdot L^{-1}$ jour 18 — 182 $\mu g \cdot L^{-1}$ jour 18 — 0.9 $\mu g \cdot L^{-1}$ Puits 2—calendrier de pompage non spécifié (puits ordinaire de 5 m) : jour 95 — 59 $\mu g \cdot L^{-1}$ jour 136 — 17 $\mu g \cdot L^{-1}$ jour 230 — 13 $\mu g \cdot L^{-1}$ jour 291 — 2.7 $\mu g \cdot L^{-1}$			
Matières en suspension	Embouchures de 12 cours d'eau qui se jettent dans les Grands Lacs, sud de l'Ontario	ND (< 0.05 $\mu g \cdot g^{-1}$)	—	45	1974–1976	Frank et coll., 1979.
Poisson (*Ictalurus nebulosus*, *Dorosoma cepedianum*, *Pomoxis nigromaculatis*)	Drainage du ruisseau Hillman, sud-ouest de l'Ontario, bassin hydr. agricole	ND (seuil dét. non indiqué)	—	33	1974	Roberts et coll., 1979.

Tableau A-1. Suite

Échantillon	Emplacement	Moyenne de concentration	Plage	Nombre d'échantillons	Années	Référence
Eau de surface	Approv. public en eau potable de sources superficielles en Iowa, échant. durant le ruissellement printanier.	0.29 $\mu g \cdot L^{-1}$ dans l'eau traitée 0.89 $\mu g \cdot L^{-1}$ dans l'eau non traitée	0.14–0.45 $\mu g \cdot L^{-1}$ —	Détectés dans 4 des 33 échantillons d'eau traitée et dans 7 des 15 échantillons d'eau non traitée	1986	Wnuk et coll., 1987.
Eau de surface	Lac d'un bassin hydrog. agricole à la limite du Kansas et du Nebraska	0.33 $\mu g \cdot L^{-1}$	—	Détectés dans 1 des 7 éch.	1985	Arruda et coll., 1988.
Eau de surface	Sud-ouest de l'Ontario, embouchures des riv. Grand, Saugeen et Thames	1.6 $\mu g \cdot L^{-1}$, 1981 0.3 $\mu g \cdot L^{-1}$, 1982 1.1 $\mu g \cdot L^{-1}$, 1985	—	Détectés dans 6 des 440 éch.	1981–1985	Frank et Logan, 1988.

Annexe B

Sommaire des études de persistance de la métribuzine dans le sol

Tableau B-1. Sommaire des études de persistance de la métribuzine dans le sol

Emplacement/type de sol (% matières organiques; pH; teneur en humidité)	Taux d'application	Profondeur des mesures dans le sol	Résidus (jours après le traitement)	Résultats et commentaires	Référence
ÉTUDES SUR LE TERRAIN :					
Allemagne (carbone — 2.1 % argile — 12.3 % limon — 17.6 % pH — 7.0)	1.05 kg·ha $^{-1}$	0–5 cm	0.05 µg·L $^{-1}$ (90 jours)	Terrains non cultivés, précip. 427 mm, demi-vie approx. de 40 jours.	Jarczyk, 1972.
Colorado, U.S.A. Sol argileux Bay farm (sable — 32 % limon — 27 % argile — 41 % M.O. — 1.6 % pH — 7.6 %)	2.24 kg·ha $^{-1}$ 1.12 kg·ha $^{-1}$	0–5 cm 0–5 cm	— —	Demi-vie = 43 jours Demi-vie = 44 jours.	Hyzak et Zimdahl, 1974.
Fayetteville, Arkansas, Loam limoneux Captina, conditions max. de lessivage (voir texte)	45.6 kg·ha $^{-1}$	0–121 cm	—	Demi-vie = 7.88 jours sur parcelle avec couverture vég. (taux inférieur attribuable à la T° inf. en surface par ombragement).	Scott, 1975.
	45.6 kg·ha $^{-1}$	0–121 cm	—	Demi-vie = 5.13 jours sur parcelle sans vég. (métribuzine détectée à 61 cm; cependant, la plus concentrée dans les 23 cm superficiels. Persistance fortement influencée par la décomposition microbienne.)	
Ontario Loam de Guelph (sable — 24.1 % limon — 53 % argile — 23 % M.O. — 7.5 % pH — 7.2)	0–1.2 kg·ha $^{-1}$	0–8 cm	—	Demi-vie pour phytotoxicité d'environ 3 mois (bioessai concombre). Demi-vie accrue avec augm. taux d'application. Lessivage des résidus phytotoxiques jusqu'à la prof. 8–16 cm a été obtenu après 3 sem. à 1.12 kg·ha $^{-1}$.	Sharom et Stephenson, 1976.

Tableau B-1. Suite

Emplacement/type de sol (% matières organiques; pH; teneur en humidité)	Taux d'application	Profondeur des mesures dans le sol	Résidus (jours après le traitement)	Résultats et commentaires	Référence
Wellesbourne, UK Loam sableux, (argile— 18 % M.O. — 2 % pH — 7)	2.0 kg·ha^{-1}	0-7.5 cm	5 % (128 jours)	Demi-vie approx. de 40 jours.	Walker, 1978.
Fayetteville, Arkansas, Loam silteux Taloka (sable — 23.4 % limon — 67.5 % argile — 9.1 % M.O. — 1.1 % pH — 5.2)	0.3 µg·g^{-1} (conc. initiale)	Éch. enfoui à 10-20 cm de prof.	ND à la fin de l'été, tests entrepris en octobre ou mai	Demi-vie approx. 28 sem. l'hiver et 3 sem. l'été, selon une technique de bouteille enfouie qui prévient le lessivage.	Bouchard et coll., 1982.
Angleterre Jachère, loam sableux grossier (M.O. — 1.2 % argile — 70 % pH — 7.0)	2.0 kg·ha^{-1}	0-15 cm	89 ± 4.9 % (3 jours) 66 ± 4.7 % (14 jours) 52 ± 2.6 % (27 jours) 31 ± 2.1 % (57 jours) 21 ± 1.5 % (83 jours) 7 ± 0.7 % (111 jours)	Demi-vie approx. 4 sem. Conc. la plus élevée de résidus trouvée à la prof. 2-3 cm. Peu de lessivage au-delà de 10 cm de prof.	Nicholls et coll., 1982.
Saskatchewan Argile lourde Regina (M.O. — 4.2 % argile — 70 % limon — 25 % sable — 5 %)	1.0 kg·ha^{-1}	0-10 cm	71 ± 11 % (8 jours) 49 ± 3 % (40 jours) 40 ± 2 % (64 jours) 31 ± 2 % (106 jours)	Demi-vie approx. 60 jours (cond. de sécheresse). Pas de lessivage au-delà de 10 cm.	Smith et Walker, 1989.
Î.-P.-É. Loam à loam sableux fin (pH — 5.4 à 6.2 M.O. — 2.2 à 2.6 % sable — 49.3 à 55.0 % limon — 30.0 à 36.9 % argile — 13.8 à 17.2 %)	0.5, 1.0 et 1.5 kg·ha^{-1}	0-10 cm	—	Éval. demi-vie pondérée sur taux d'appl. : 39 jours en 1977, 32 jours en 1978 et 30 jours en 1979.	Ivany et coll., 1983.

Tableau B-1. Suite

Emplacement/type de sol (% matières organiques; pH; teneur en humidité)	Taux d'application	Profondeur des mesures dans le sol	Résidus (jours après le traitement)	Résultats et commentaires	Référence
East Lansing—Michigan Loam sableux Hillside (M.O. — 1.5 % sable — 53 % limon — 22 % argile — 25 %)	1.12 kg·ha $^{-1}$	0–5 cm 5–10 cm 10–20 cm	—	Sol prélevé sur des parcelles entre 15 et 150 jours après l'application pré-levée à chacune des 2 années. Demi-vie (d) à pH 4.6/5.6/6.7 : 21/20/18 34/26/19 62/46/37	Ladlie et coll., 1976c.
Parcelles champs de Saskatchewan Loam sableux	1 kg·ha $^{-1}$	0–5 cm	1979 < 2 % après 154 jours 1980 < 2 % après 154 jours 1981 < 6 % ± 1 % après 154 jours	En 1979 et 1980, il n'y a pas eu de métribuzine lessivée jusque dans la couche 5–10 cm. En 1981, 5 % a été lessivée à cette profondeur dans le loam sableux et le loam argileux et 15 % dans le sol d'argile lourde.	Smith et Hayden, 1982.
Argile lourde	1 kg·ha $^{-1}$	0–5 cm	1979 2 % après 154 jours 1980 11 % ± 5 % après 154 jours 1981 18 % ± 8 % après 154 jours		
Loam argileux	1 kg·ha $^{-1}$	0–5 cm	1979 < 2 % après 154 jours 1980 < 15 % ± 10 % après 154 jours 1981 < 20 % ± 1 % après 154 jours		
Delta Junction, Alaska Loam limoneux Volkmer et Bealer	0.3, 0.6, et 1.3 kg·ha $^{-1}$		% métribuzine restante : 83 % après 1 jour 12 % après 89 jours 13 % après 311 jours 9 % après 392 jours 9 % après 692 jours 2 % après 1057 jours	Peu de dégradation ou de perte de métribuzine durant l'hiver alors que le sol est gelé; taux de neutralisation durant la saison de croissance équivalent à ce qui est observé dans le sud du Canada.	Conn et Cameron, 1988.

Tableau B-1. Suite

Emplacement/type de sol (% matières organiques; pH; teneur en humidité)	Taux d'application	Profondeur des mesures dans le sol	Résidus (jours après le traitement)	Résultats et commentaires	Référence
ESSAIS EN SERRE					
4 sols de Porto Rico (sable — 33.4-46.4 % limon — 18-31 % argile — 27.6-40.6 % M.O. — 2.7-3.6 % pH — 6.6-7.4)	2 $\mu g \cdot g^{-1}$	—	0.5-5.0 % (45 jours)	Peu de détails.	Vega et coll., 1973.
Sol argileux de Sharkey (sable — 4 % argile — 71 % M.O. — 4.2 % pH — 5.5 humidité—0.33 bar)	1.0 $\mu g \cdot g^{-1}$ (conc. initiale)	0-10 cm	0.04 $\mu g \cdot g^{-1}$ (180 jours)	Demi-vie = 17 jours en serre et T° 23 °C-38 °C.	Savage, 1977.
Loam sableux de Bosket (sable — 22 % argile — 26 % M.O. — 1.3 % pH — 6.8 humidité—0.33 bar)	1.0 $\mu g \cdot g^{-1}$ (conc. initiale)	0-10 cm	0.06 $\mu g \cdot g^{-1}$ (180 jours)	Demi-vie = 25 jours en serre et T° 23 °C-38 °C	Savage, 1977.
ÉTUDES EN LABO					
Loam sableux de San Luis (sable — 69 % limon — 11 % argile — 20 % M.O. — 1.6 % pH — 7.6 humidité—cap. au champ)	10 $\mu g \cdot g^{-1}$ (conc. initiale)	—	—	Incubation en labo; demi-vie = 377 jours à 5 °C = 46 jours à 20 °C = 16 jours à 35 °C	Hyzak and Zimdahl, 1974.
Loam sableux de Sassafras (sable — 56 % limon — 32 % argile — 12 % M.O. — 3.04 % pH — 5.7 humidité = 60 % cap. au champ)	10 $\mu g \cdot g^{-1}$	—	55 % (6 jours) 10 % (42 jours)	Incubation du sol à 28 °C à l'obscurité.	Lay et Ilnicki, 1974.

Tableau B-1. Suite

Emplacement/type de sol (% matières organiques; pH; teneur en humidité)	Taux d'application	Profondeur des mesures dans le sol	Résidus (jours après le traitement)	Résultats et commentaires	Référence
Argile lourde de Regina (sable — 5 % limon — 25 % argile — 70 % M.O. — 4.2 % pH — 7.7)	2.0 $\mu g \cdot g^{-1}$	—		Incubation en labo : demi-vie à 34 % d'humidité (85 % de la cap. au champ) = 22 jours à 30 °C = 32 jours à 25 °C = 34 jours à 20 °C = 62 jours à 15 °C = 94 jours à 10 °C = 193 jours à 5 °C demi-vie à 25 °C = 28 jours à 40 % humid. = 32 jours à 34 % humid. = 63 jours à 26 % humid. = 112 jours à 20 % humid. = > 300 jours à 8 % humid.	Smith et Walker, 1989.
Manitoba (4 sols du Manitoba, tous stérilisés)	conc. initiale	—	—	Incubation en labo à 15 °C. Demi-vie comme ci-dessous en milieu stérile :	Webster et coll., 1978.
Argile de Red River (argile— 50.3 % M.O. — 8.6 %)	1.8 $\mu g \cdot g^{-1}$ 18 $\mu g \cdot g^{-1}$	—	—	101 jours 108 jours	
Loam argileux (argile— 30.5 % M.O. — 4.7 %)	1.8 $\mu g \cdot g^{-1}$ 18 $\mu g \cdot g^{-1}$	—	—	348 jours 423 jours	
Loam sableux très fin (argile— 11.3 % M.O. — 3.5 %)	1.8 $\mu g \cdot g^{-1}$ 18 $\mu g \cdot g^{-1}$	—	—	93 jours 187 jours	
Loam sableux (argile— 10.5 % M.O. — 2.4 %)	1.8 $\mu g \cdot g^{-1}$ 18 $\mu g \cdot g^{-1}$	—	—	115 jours 124 jours	

Tableau B-1. Suite

Emplacement/type de sol (% matières organiques; pH; teneur en humidité)	Taux d'application	Profondeur des mesures dans le sol	Résidus (jours après le traitement)	Résultats et commentaires	Référence
Idaho Loam limoneux de Portneuf (pH — 6.8 M.O. — 3 %)	2.0 $\mu g \cdot g^{-1}$ (conc. initiale)	—	—	Incubation en labo. Demi-vie = 21 jours à 25 °C	Pettygrove et Naylor, 1985.
	10 $\mu g \cdot g^{-1}$ (conc. initiale)	—	—	Incubation en labo. Demi-vie = 29 jours à 25 °C.	
Ontario Loam limoneux Embro (sable — 10.6 % limon — 65.8 % argile — 23.6 % M.O. — 7.0 % pH — 6.4)	—	—	—	Incubation en labo. Demi-vie = 2.5 mois à 27 °C.	Sharom et Stephenson, 1976.
Ontario Muck de Bradford (M.O. — 62.8 % pH — 5.9)	—	—	—	Incubation en labo. Demi-vie = 4 mois à 27 °C	Sharom et Stephenson, 1976.
Loam limoneux (M.O. — 0.8 % pH — 4.9–6.9, ajusté à la chaux)	0–1 $kg \cdot ha^{-1}$	—	—	Demi-vie pour la phytotoxicité à 35 °C = 8 jours, résultat obtenu par bioessais à fluorescence de la chlorophylle des plantes intactes. pH du sol sans influence importante sur l'activité ou la persistance.	Shaw et coll., 1986.
Mississippi, U.S.A. Sol du delta du Mississippi loam d'argile limoneux incubation dans l'obscurité	1.0 $mg \cdot kg^{-1}$	0–10 cm 35–80 cm 125–150 cm	—	Pourcentage restant du premier traitement après 91 jours : 4 % 15.8 % 20.4 %	Moorman et Harper, 1989.

Tableau B-1. Suite

Emplacement/type de sol (% matières organiques; pH; teneur en humidité)	Taux d'application	Profondeur des mesures dans le sol	Résidus (jours après le traitement)	Résultats et commentaires	Référence
LESSIVAGE DANS COLONNES DE SOL					
Sable loameux (pH — 6.0 argile — 4.0 % M.O. — 1.3 %)	2.14 $\mu g \cdot g^{-1}$	0–100 cm	Récupération de 31 % dans la colonne, 54 % dans l'effluent, après 8 mouillages.	Dans ces expériences, de l'eau était ajoutée à des colonnes de 1 m à raison de 3 cm chaque fois, ce qu'on appelle des mouillages. Il y avait de 1 à 128 mouillages.	LaFleur, 1980a.
Loam sableux (pH — 6.1 argile — 11 % M.O. — 2.0 %)	2.14 $\mu g \cdot g^{-1}$	0–100 cm	69 % récupéré dans la colonne, 14 % dans l'effluent, après 8 mouillages.		

Tableau B-1. Suite

Emplacement/type de sol (% matières organiques; pH; teneur en humidité)	Taux d'application	Profondeur des mesures dans le sol	Résidus (jours après le traitement)	Résultats et commentaires	Référence
Idaho					
Loam limoneux de Portneuf (pH — 6.8 M.O. — 3 %)	2.0 $\mu g \cdot g^{-1}$ (conc. initiale)	—	—	Incubation en labo. Demi-vie = 21 jours à 25 °C	Pettygrove et Naylor, 1985.
	10 $\mu g \cdot g^{-1}$ (conc. initiale)	—	—	Incubation en labo. Demi-vie = 29 jours à 25 °C.	
Ontario					
Loam limoneux Embro (sable — 10.6 % limon — 65.8 % argile — 23.6 % M.O. — 7.0 % pH — 6.4)	—	—	—	Incubation en labo. Demi-vie = 2.5 mois à 27 °C.	Sharom et Stephenson, 1976.
Ontario					
Muck de Bradford (M.O. — 62.8 % pH — 5.9)	—	—	—	Incubation en labo. Demi-vie = 4 mois à 27 °C	Sharom et Stephenson, 1976.
Loam limoneux (M.O. — 0.8 % pH — 4.9-6.9, ajusté à la chaux)	0-1 $kg \cdot ha^{-1}$	—	—	Demi-vie pour la phytotoxicité à 35 °C = 8 jours, résultat obtenu par bioessais à fluorescence de la chlorophylle des plantes intactes. pH du sol sans influence importante sur l'activité ou la persistance.	Shaw et coll., 1986.
Mississippi, U.S.A.					
Sol du delta du Mississippi loam d'argile limoneux incubation dans l'obscurité	1.0 $mg \cdot kg^{-1}$	0-10 cm 35-80 cm 125-150 cm	—	Pourcentage restant du premier traitement après 91 jours : 4 % 15.8 % 20.4 %	Moorman et Harper, 1989.

Tableau B-1. Suite

Emplacement/type de sol (% matières organiques; pH; teneur en humidité)	Taux d'application	Profondeur des mesures dans le sol	Résidus (jours après le traitement)	Résultats et commentaires	Référence
LESSIVAGE DANS COLONNES DE SOL					
Sable loameux (pH — 6.0 argile — 4.0 % M.O. — 1.3 %)	2.14 $\mu g \cdot g^{-1}$	0–100 cm	Récupération de 31 % dans la colonne, 54 % dans l'effluent, après 8 mouillages.	Dans ces expériences, de l'eau était ajoutée à des colonnes de 1 m à raison de 3 cm chaque fois, ce qu'on appelle des mouillages. Il y avait de 1 à 128 mouillages.	LaFleur, 1980a.
Loam sableux (pH — 6.1 argile — 11 % M.O. — 2.0 %)	2.14 $\mu g \cdot g^{-1}$	0–100 cm	69 % récupéré dans la colonne, 14 % dans l'effluent, après 8 mouillages.		

Annexe C

Toxicité aiguë de la métribuzine pour les organismes aquatiques

Tableau C-1. Toxicité aiguë de la métribuzine pour les organismes aquatiques

Espèces	Conditions d'essai	T (°C)	pH	Dureté (mg $CaCO_3/L^{-1}$)	Formulation (% ma)	CL_{50}/CE_{50} (mg·L^{-1})	Référence
Copépodes (d'eau douce) (91 % *Diaptomus mississippiensis*; 9% *Eucyclops agilis*)	Statique, aéré, non mesuré	18 °C-21 °C	7.0-6.4	—	—	CL_{50} 24 h = 205 CL_{50} 48 h = 150	Naqvi et coll., 1981.
Daphnia magna Premier stade	statique	18	7.4	40	90	CE_{50} 48 h >100	Mayer et Ellersieck, 1986.
Poisson (eau douce) truite arc-en-ciel (*Salmo gairdneri*)	statique	12	7.3	40	90	CL_{50} 96 h = 76 CL_{50} 96 h = 42 (intervalle de confiance = 33 à 54)	Worthing, et Walker, 1987. Mayer, et Ellersieck, 1986.
Poisson (eau douce) crapet arlequin *Lepomis macrochirus*	—	—	—	—	—	CL_{50} 96 h = 76	U.S. EPA, 1988.
Poisson (eau douce) rasbora (*Resbora heteromorpha*)	traverse non mesuré	20 °C	8.1	20 mg·L	70 %	CL_{50} 96 h = 140	Tooby et coll., 1975.
Poisson (eau douce) barbotte brune (*Ictalurus punctatus*)	statique, 0.22 g poisson statique, 0.92 g poisson	22 22	7.4 7.5	40 42	90 90	CL_{50} 96 h <100 CL_{50} 96 h >100	Mayer et Ellersieck, 1986.
Plantes aquatiques Egeria (*Egeria densa*) Elodée (*Elodea canadensis*)	statique, non mesuré (expositions 3-4 semaines). Inhibition de la croissance CI_{50} et CI_1 par analyse par régression linéaire. LOEC représente la conc. où l'inhibition était significativement différente des valeurs chez les témoins (P = 0.05)—les auteurs doutent de leur analyse par régression linéaire.	20 °C-30 °C	—	—	—	CI_{50} = 0.002 LOEC = 0.100 CI_{50} = 0.078 LOEC = 0.100	Forney et Davis, 1981.

Tableau C-1. Suite

Espèces	Conditions d'essai	T (°C)	pH	Dureté (mg $CaCO_3$/L)	Formulation (% ma)	CL_{50}/CE_{50} (mg·L^{-1})	Référence
Myriophylle (*Myriophyllus* sp.)	comme ci-dessus	20 °C-30 °C	—	—	—	CI_{50} = 0.064 LOEC = 0.032	Forney et Davis, 1981.
Lenticule (*Lemna pzrusilla*)						CI_{50} = 0.016 LOEC = 0.010	
Algues aquatiques et terricoles : *Schizothrix calcicola*, *Anabaena* sp., *Chlorella vulgaris*, *Chlamydomonas* sp., *Chlorococcum* sp.	statique, non mesuré, 6 jours de croissance, *S. calcicola* en culture dans un sol, autres en culture agitée, colorimétrie turbidimétrique à comparer aux témoins, LOEC comme ci-dessus.					LOEC (chaque espèce) : 0.05 mg·L^{-1} 0.05 mg·L^{-1} 0.05 mg·L^{-1} 0.05 mg·L^{-1} 0.05 mg·L^{-1}	Arvik et coll., 1973.